

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

Sistemas catalíticos Sb-V-O y Ni-Nb-O en reacciones de amonoxidación de hidrocarburos ligeros: combinación de estudios teóricos y "operando" como herramienta para el diseño de catalizadores eficaces

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Elizabeth Rojas García

Directores

Miguel Ángel Bañares González
María Olga Guerrero Pérez

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Ingeniería Química



**Sistemas catalíticos Sb-V-O y Ni-Nb-O en reacciones de
amonoxidación de hidrocarburos ligeros: combinación
de estudios teóricos y *operando* como herramienta
para el diseño de catalizadores eficaces**

MEMORIA
Para optar al grado de
DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA
con Mención Doctorado Europeo



ELIZABETH ROJAS GARCÍA

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC)

Madrid, 2012

ELIZABETH ROJAS GARCÍA

**Sistemas catalíticos Sb-V-O y Ni-Nb-O en reacciones de
amonoxidación de hidrocarburos ligeros: combinación
de estudios teóricos y *operando* como herramienta
para el diseño de catalizadores eficaces**

MEMORIA

Para optar al grado de

**DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA
con Mención Doctorado Europeo**

Dirigida por:

Prof. Dr. Miguel Ángel Bañares González

Profesor de Investigación

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

Dra. María Olga Guerrero Pérez

Profesora Contratada Doctora

Departamento de Ingeniería Química
(Universidad de Málaga)

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Ingeniería Química

Madrid, 2012



Miguel Ángel Bañares González y María Olga Guerrero Pérez
Profesor-Investigador del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC) y Profesora contratada doctora de la Universidad de Málaga, respectivamente.

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación, titulado “Sistemas catalíticos Sb-V-O y Ni-Nb-O en las reacciones de amonoxidación de hidrocarburos ligeros: combinación de estudios teóricos y operando como herramienta para el diseño de catalizadores eficaces” , constituye la Tesis Doctoral que presenta la Máster en ciencias Dña. Elizabeth Rojas García para aspirar al grado de Doctor, y ha sido realizado en las instalaciones del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC) y de la Université Pierre et Marie Curie (París) bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Madrid a 1 de Junio de dos mil doce.

Prof. Dr. Miguel Ángel Bañares González
Profesor investigador
Instituto de Catálisis y
Petroleoquímica (ICP-CSIC)

Dra. María Olga Guerrero Pérez
Profesora contratada doctora
Universidad de Málaga

Agradecimientos

Quisiera agradecer a mis padres por darme la vida y enseñarme a valorar cada etapa de ella. A mis hermanos y familia que siempre me han apoyado en todo momento. Sin embargo, me gustaría agradecer especialmente a mi hermano Erick por su comprensión y confianza que siempre me ha brindado. A Ricardo por su paciencia y gran ayuda en todo, así como también quiero agradecer especialmente por ayudarme en los momentos más difíciles de mi vida.

Por su puesto, quiero agradecer al Dr. Miguel Ángel Bañares González y Dra. María Olga Guerrero Pérez por su gran apoyo y ayuda para la realización de esta tesis, así como también por su amistad. A la Dra. Mónica Calatayud por permitirme realizar las estancias predoctorales en la Université Pierre et Marie Curie (París). Al Dr. José Luís García Fierro por su ayuda y amistad. Al Dr. Juan José Delgado por su ayuda en la realización de los estudios HRTEM.

Me gustaría agradecer a mis compañeros del laboratorio, Vanesa, Ewelina, María José, Manuel, Ramiro y Kelly por su gran amistad y ayuda. Así como también a las personas del grupo de Energía y Química Sostenible .

A las personas del Instituto de Cerámica y Vidrio, especialmente al Dr. J. Francisco Fernández Lozano, Dr. Fernando Rubio y Dra. Pilar Leret por su gran amistad y ayuda en la síntesis de algunos de los catalizadores presentados en esta tesis. Al personal de la unidad de apoyo por los estudios realizados a mis muestras. Al instituto de Catálisis y petroleoquímica (ICP-CSIC) por permitirme el uso de sus instalaciones para la realización de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, México) y al instituto de Ciencia Y Tecnología del Distrito Federal (ICyTDF) por las becas otorgadas para la realización de esta tesis. Así como también al European Cooperation in Science and Technology (COST) y High Performance Computing-Europa2 (HPC-Europa2) por las ayudas concedidas para la realización de las estancias predoctorales.

Muchas gracias a todos...

Elizabeth

Índice General

Resumen.....	9
Abstract.....	10
CAPITULO1:INTRODUCCIÓN.....	12
1.1 Alcance del proyecto.....	13
1.2 Acetonitrilo y Acrilonitrilo	14
1.3 Reacciones de amon(oxidación)	18
1.3.1 Activación del enlace C-H en hidrocarburos saturados	19
1.3.2 Amonoxidación de etano a acetonitrilo	20
1.3.3 Amonoxidación de propano a acrilonitrilo	24
1.3.4 Molécula de etano y propano.....	29
1.4 Reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros	31
1.5 Sistema basado en antimonio-vanadio	33
1.6 Catalizadores basados en óxido de níquel	33
1.7 Compuestos de niobio	35
1.8 Niobato de níquel (NiNb_2O_6)	39
1.9 Teoría de las interacciones adsorbato-superficie [□]	41
1.9.1 Química computacional	42
1.9.2 Métodos de estructura electrónica	42
1.9.3 Código Vienna Ab Initio Simulation (VASP).....	45
1.10 Espectroscopia Raman <i>Operando</i>	46
1.11 Métodos de síntesis de catalizadores	47
1.11.1 Coprecipitación ó slurry	47
1.11.2 Método de nanodispersión en seco	48
CAPITULO 2: OBJETIVO.....	52
2.1 Objetivo General	53
2.2 Objetivos específicos	53
CAPITULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL Y EQUIPOS UTILIZADOS..	55
3.1 Síntesis de los catalizadores.....	56
3.1.1 Catalizadores de antimonio-vanadio soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	56
3.1.2 Catalizadores máxicos de Ni-Nb-O.....	56
3.1.3 Catalizadores soportados	57

3.1.3.1 Catalizadores de níquel soportados en ácido nióbico (NBO) y niobia.....	57
3.1.3.2 Catalizadores de níquel soportados en niobio sintetizados por el método de nanodispersión en seco.	58
3.1.4 Materiales de referencia	58
3.2 Técnicas de caracterización de los materiales y equipos utilizados.....	59
3.2.1 Difracción de Rayos-X (DRX)	59
3.2.2 Área superficial específica	62
3.2.3 Análisis Químico por ICP-AES.....	66
3.2.4 Quimisorción de amoníaco	68
3.2.5 Técnicas de microscopía	69
3.2.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido de emisión de campo (FE-SEM).....	69
3.2.5.2 Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM).....	72
3.2.6 Reducción a temperatura programada (TPR)	74
3.2.7 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos – X (XPS)	75
3.2.8 Espectroscopia Raman.....	78
3.2.8.1 Espectroscopia Raman in situ.....	80
3.2.9 Espectrofotometría UV-vis de reflectancia difusa (Uv-vis DRS)	80
3.2.10 Espectroscopia XANES	82
3.3 Medidas de actividad catalítica	83
3.3.1 Estudios previos.....	83
3.3.2 Estudios de Micro-actividad	84
3.3.3 Espectroscopia Raman-GC-Operando (condiciones verdaderas de reacción).....	87
CAPITULO 4: RESULTADOS	90
4.1 Combinación de estudios teóricos y experimentales de catalizadores basados en antimonio-vanadio	91
ARTICULO 1: Correlation between theoretical and experimental investigations of the ammonia adsorption process on the (1 1 0)-VSbO ₄ surface	92
ARTICULO 2: Theoretical and experimental study of light hydrocarbon ammoxidation and oxidative dehydrogenation on (110)-VSbO ₄ surfaces ...	104
4.2 Catalizadores máxicos de níquel-niobio.....	124

ARTICULO 3: Direct ammoxidation of ethane: An approach to tackle the worldwide shortage of acetonitrile	125
ARTICULO 4: In situ Raman studies during sulfidation, and operando Raman-GC during ammoxidation reaction using nickel-containing catalysts: a valuable tool to identify the transformations of catalytic species.	130
ARTICULO 5: Upgrading alkane feedstocks: acetonitrile production through the direct ammoxidation of ethane	140
4.3 Catalizadores soportados de níquel en compuestos de niobio	161
ARTICULO 6: NiO bulk-supported catalysts for the ammoxidation of ethane into acetonitrile.....	162
ARTICULO 7: Tuning of active sites in Ni-Nb-O Catalysts for the direct ammoxidation of ethane to acetonitrile.....	189
CAPITULO 5: DISCUSIÓN INTEGRADORA	200
5.1. Estudios teóricos de adsorción sobre (110)-VSbO ₄	202
5.2. Amonoxidación de etano: catalizadores Ni-Nb.....	205
5.3. Catalizadores Ni-Nb nanoestructurados.....	207
CAPITULO 6: CONCLUSIONES	209
ANEXOS	211
Bibliografía	264

Resumen

Dada la falta de un proceso industrial que permita la síntesis del acetonitrilo a partir de una materia prima accesible y barata, el objetivo principal de la presente Tesis es el desarrollo de un catalizador capaz de transformar, en un solo paso, la molécula de etano en acetonitrilo (amonoxidación de etano). El sistema catalítico basado en óxidos de vanadio y antimonio es conocido por su efectividad en la reacción de amonoxidación de propano. Por ello, en la primera parte de la Tesis se ha realizado un estudio teórico, el cual, combinado con estudios experimentales, ha permitido esclarecer el mecanismo de reacción y la identificación de los sitios activos de estos catalizadores tanto en reacciones de oxidación de etano como de propano. Este trabajo se ha realizado en colaboración con la Prof. M. Calatayud (UPMC, París) y ha sido publicado en *Catal. Today* 158 (2010) 178 y *J.Phys. Chem. C* 116 (2012) 9132.

Dichos estudios teóricos demostraron que los catalizadores tradicionales de amonoxidación basados en óxidos de vanadio y antimonio son ineficaces en la reacción de amonoxidación de etano, por tanto, en la segunda parte se estudiaron las posibilidades del sistema catalítico basado en óxidos de Ni y Nb, ya que la bibliografía indica que es activo en la reacción de oxidehidrogenación de etano, aunque no hay referencias previas de su uso como catalizador en amonoxidación. En un primer estudio, publicado en *Catal. Commun.* 10 (2009) 1555, se demostró que el sistema era prometedor, por ello, se continuó con esa línea de trabajo. Se sintetizaron catalizadores con distintas relaciones Nb/Ni para esclarecer cual era la formulación óptima y el papel que desempeñan los óxidos de Ni y Nb en el mecanismo de reacción. Un minucioso estudio mediante HRTEM y espectroscopia Raman *operando*, entre otras técnicas de caracterización, permitió identificar la presencia de dos fases mixtas Ni-Nb-O que se forman en condiciones de reacción, con distintos tamaños de partícula y relación Ni/Nb. El estudio Raman *operando* se ha publicado en *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 9260 y además se ha escrito otro artículo con la caracterización completa por HRTEM, en colaboración con Dr. J. José Delgado, de la Universidad de Cádiz, que recientemente se ha enviado para su publicación.

Una vez identificadas las fases activas del sistema catalítico Nb-Ni-O en la reacción de amonoxidación, y dados los buenos resultados obtenidos, en la tercera parte de la Tesis se abordó el desarrollo de métodos alternativos de síntesis para mejorar las propiedades mecánicas y catalíticas de estos catalizadores. Un primer estudio fue la preparación de materiales catalíticos de NiO utilizando Nb₂O₅ como soporte, lo cual produjo resultados prometedores, pues se maximiza la interfase Ni-Nb y por tanto la presencia de la fase activa, este trabajo ha sido recientemente enviado para su publicación. Además, se realizó otro estudio en esta línea en colaboración con investigadores del Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid, en el cual los catalizadores soportados se prepararon por el novedoso método de la nanodispersión en seco. Este trabajo se publicó en *Chem.Cat.Chem.* 3 (2011) 1637.

Abstract

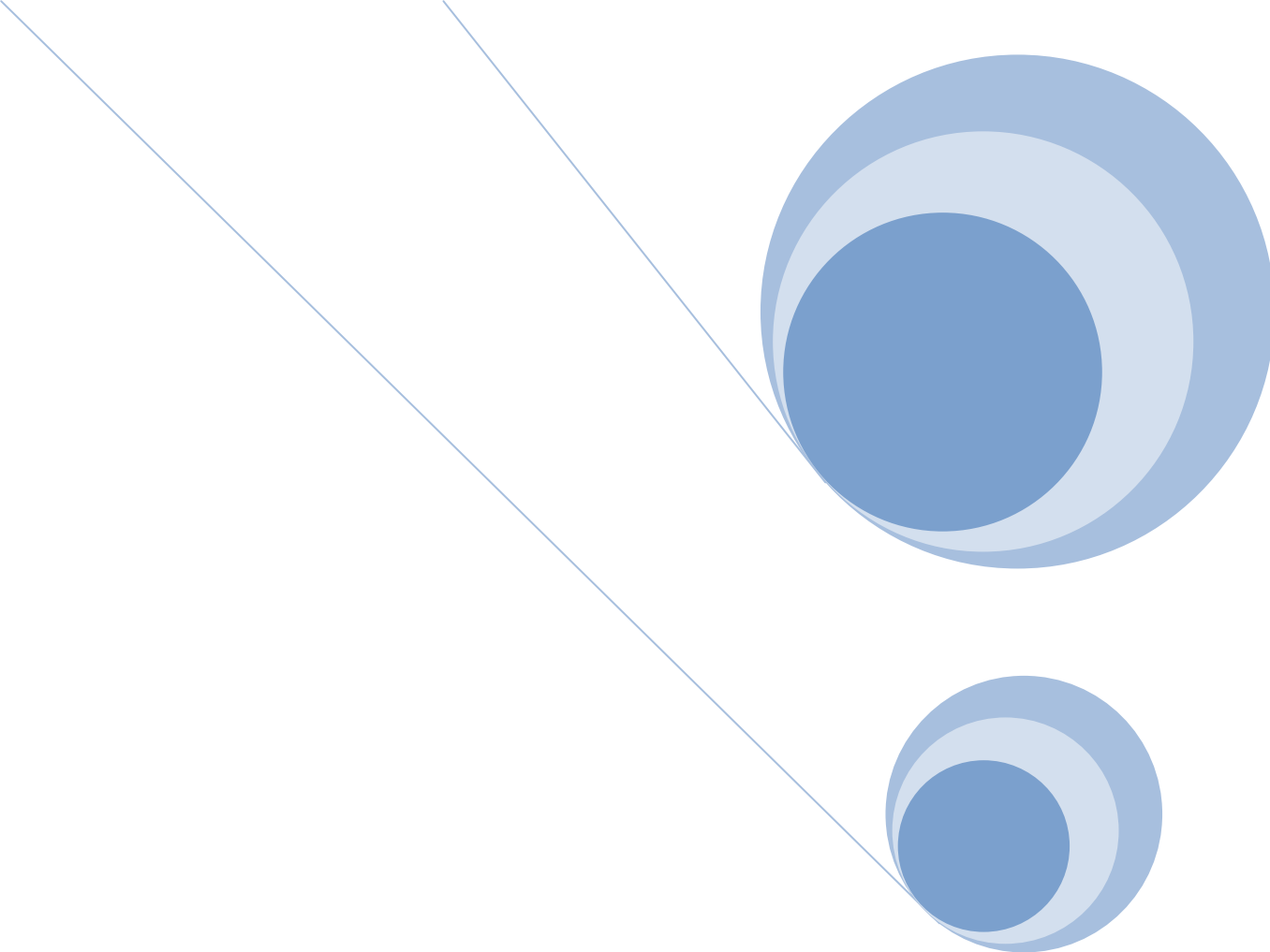
Since there is not an appropriate synthesis method for acetonitrile at a commercial scale from an easily and inexpensive available starting material, it is the principal aim of this PhD Thesis to develop a catalyst able to transform an available starting material, as ethane, into acetonitrile, in one step (ethane ammoxidation). Sb–V–O-based catalysts are well known by your good performance in the propane ammoxidation reaction. Therefore, in the first part of this Thesis, a combined experimental and theoretical study is used to determine a plausible scenario for both ethane and propane partial oxidation reactions and for the identification of active sites. This work have been realized in collaboration with Prof. M. Calatayud (UPMC, Paris) and published in: *Catal. Today* 158 (2010) 178 and *J.Phys. Chem. C* (116 (2012) 9132).

Theoretical calculations demonstrate that Sb–V–O-based catalysts are ineffective for ethane ammoxidation reaction, therefore, in the second part of this PhD Thesis, we studied the possibilities of other catalytic system such as Ni–Nb–O, since this materials are active in ethane oxidative dehydrogenation to ethylene. There was no previous art about this system for ethan ammoxidation, however, it is very efficient for the oxidative dehydrogenation of ethane ^[150]. In a preliminary study, published in *Catal. Commun.* 10 (2009) 1555, we demonstrated that Ni–Nb–O based system are quite promising for the direct ammoxidation of ethane. Following this line, we performed a more detailed study with a complete series of catalysts with different Nb/Ni atomic ratio, in order to identify the optimal formulation and the role the nickel-niobium oxides interaction in the mechanism of reaction. Systematic studies by HRTEM and *Operando* Raman studies, among other characterization studies, demonstrated the presence of two different Nb–Ni–O phases with different sizes and Nb/Ni atomic ratios. *The Operando* Raman study was published in *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 9260 and the HRTEM study, in collaboration with Dr. J. José Delgado (*Universidad de Cádiz*), has recently been submitted for publication.

The Ni–Nb–O based catalysts show good performance and the active phases were identified during the second part of the PhD Thesis; in its third part we developed alternative synthesis methods in order to improve the mechanical and catalytic properties of these materials. In a first approach, we prepared Nb₂O₅-supported NiO catalysts with the aim of maximizing Nb–Ni–O interphases, which are the active phases during ammoxidation as demonstrated during the second part of this dissertation; this work has been recently submitted for publication. We also performed another study in this line in collaboration with researchers of *Instituto de Cerámica y Vidrio* in Madrid in which supported catalysts were prepared by novel hierarchical dry nanodispersion method. This work was published in *ChemCatChem*. 3 (2011) 1637.

*“Lo que sabemos es una gota de agua;
lo que ignoramos es el océano”*

Isaac Newton



Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Alcance del proyecto

Debido a su bajo costo y disponibilidad, existe actualmente un gran interés en convertir directamente alcanos ligeros (C_2 - C_3) a intermedios químicos de elevado valor añadido. De aquellos, etano y propano son dos de los componentes principales del gas natural después del metano. Pero químicamente son muy estables, lo que plantea un enorme reto para lograr una selectividad elevada en sus conversiones. Uno de los procesos en la industria química que ha adquirido notable interés es la amonoxidación selectiva de alcanos hacia sus correspondientes nitrilos (acetonitrilo/acrilonitrilo); estos son importantes intermedios químicos para la síntesis de diferentes productos de gran importancia industrial debido a sus múltiples aplicaciones, por ejemplo, en la industria del automóvil, farmacéutica, industria textil, electrónica, telecomunicaciones, industria del papel, tratamiento de minerales, depuración de aguas, electrodomésticos, etc. Industrialmente ambos nitrilos se obtienen por el proceso INEOS/bp(SOHIO), partiendo de propileno, amoniaco y oxígeno (amonoxidación) y utilizando catalizadores multicomponente (como Bi-Mo-O o Fe-Sb-O) alcanzando rendimientos a acrilonitrilo cercanos al 80%. Actualmente el propileno se obtiene por craqueo térmico de las fracciones más ligeras del crudo, siendo un proceso energéticamente muy costoso. Por tanto, la amonoxidación directa del propano permitiría un proceso mucho más eficaz desde el punto de vista energético, y, por tanto, económicamente y medioambientalmente más sostenible. Además, este proceso es el único para la obtención de acetonitrilo a nivel industrial, lo que ha llevado a finales del año 2008 y 2009 a su escasez e incremento en el coste en más de 6 veces su coste normal, debido a la crisis acentuada en algunos sectores como la industria automotriz lo que provocó el cierre de algunas de las pocas empresas que se dedican a la producción de acrilonitrilo y con ello la de acetonitrilo. Por lo que es necesario el desarrollo de nuevos procesos que permitan obtener acetonitrilo de manera directa. Por ello nuestro interés en la amonoxidación directa de etano a acetonitrilo.

1.2 Acetonitrilo (ACE) y acrilonitrilo (ACN)

El acetonitrilo (CH_3CN) es un compuesto químico de utilidad reconocida y de considerable potencial industrial. Debido a su elevada estabilidad bajo un rango amplio de condiciones es altamente apropiado como disolvente capaz de disolver una gran variedad de sales o complejos. También es muy útil como intermedio en la síntesis de una gran variedad de productos como, ácidos, ésteres, aminas, aldehídos, etc. El acetonitrilo es un disolvente volátil y altamente polar utilizado para extraer ácidos grasos, aceites vegetales y animales. También es usado en la industria petroquímica, en la destilación extractiva basado a su miscibilidad selectiva a compuestos orgánicos, así como también como disolvente en la producción de fibras sintéticas y en la fundición y moldeo de plásticos. En los laboratorios es ampliamente usado para el análisis por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) y como disolvente para la síntesis de ADN y la secuenciación de péptidos. El acetonitrilo de alta pureza es usado en los análisis de HPLC como parte de la fase móvil, ya que este es un excelente eluyente, tiene una baja viscosidad, buena selectividad, miscibilidad total en agua y disolventes como metano y THF (tetrahidrofurano). Actualmente se ha estado estudiando como intermedio químico para la obtención de acetamida por la reacción de hidratación del acetonitrilo ^[1,2,3], también para la obtención de acrilonitrilo por la reacción de metilación oxidativa del acetonitrilo con metano ^[4, 5, 6, 7,8,9,10,11,12], además para la obtención de aminas a través de la reacción de hidrogenación del acetonitrilo ^[13, 14, 15, 16, 17, 18, 19], así como también para la obtención de glicolonitrilo ^[20] y propionitrilo^[21].

El acrilonitrilo es un compuesto químico con la fórmula CH_2CHCN . En términos de su estructura consiste de un grupo vinilo unido a un grupo nitrilo. El acrilonitrilo se usa principalmente como monómero intermedio en la producción de polímeros sintéticos, especialmente poliacrilonitrilo (PAN), para las fibras acrílicas. Las fibras acrílicas son, entre otros usos, precursores de las fibras de carbono. El acrilonitrilo es también un componente del hule sintético. La dimerización del acrilonitrilo produce adiponitrilo, el cual se utiliza como precursor en la síntesis de Nylon; también es un precursor en la producción

industrial de acrilamida y ácido acrílico y como intermedio en la obtención de colorantes y productos químicos. La producción anual del acrilonitrilo en 2007 fue de 5.3 millones de toneladas, que ligeramente aumenta a 5.8 millones de toneladas en 2008. El mercado global para el acrilonitrilo se prevé que crezca a una velocidad inferior al 2% anual de 2007 a 2012.

Actualmente ambos compuestos se obtienen industrialmente por el proceso INEOS/bp(SOHIO), el cual consiste en la oxidación del propileno con oxígeno molecular (aire) en presencia de amoníaco.

*Obtención Industrial del acetonitrilo y acrilonitrilo: **Proceso INEOS/bp(SOHIO)***

El 95% de la producción de acrilonitrilo en todo el mundo se obtiene mediante el proceso INEOS/bp(SOHIO) utilizado en todas las plantas de la Unión Europea (UE). SOHIO (Standard Oil of Ohio) desarrollo y comercializo esta tecnología por primera vez a finales de los cincuentas. En 1980 este proceso llego a ser parte de British Petroleum Company (bp), y se vinculó a su filial INEOS. LA UE cuenta con siete centros operativos con una capacidad de producción de 1.165.000 t/año. Un subproducto significativo de este proceso es el acetonitrilo. Una planta de acrilonitrilo produce de 1 a 4 L de acetonitrilo por cada 100 L de acrilonitrilo producido. Bastantes de los productores de acrilonitrilo en USA recuperan el acetonitrilo crudo, sin embargo ninguna compañía en el norte de Europa y pocas en Japón.

Este proceso consiste en una amonoxidación de propileno en fase vapor en el que se produce la oxidación del propileno y amoníaco con catalizadores que consisten de complejos de molibdato, $\text{Co}_6^{2+}\text{Ni}_2^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{Bi}^{3+}(\text{MoO}_4)_2$. El proceso es exotérmico.



En el proceso comercial se utiliza un reactor de lecho fluido en el cual el propileno, el amoníaco y el aire se ponen en contacto con un catalizador sólido a una temperatura de entre 400 - 510 °C y presión entre 0.5-2 atm. (Figura 1).

Es un proceso de una sola etapa por cada 1.1 kg de propileno se obtiene 1 kg de acrilonitrilo. Este proceso alcanza conversiones y selectividades a acrilonitrilo superiores al 98 % y 80 %, respectivamente, a una temperatura de 450°C y presión entre 1-2 atm.

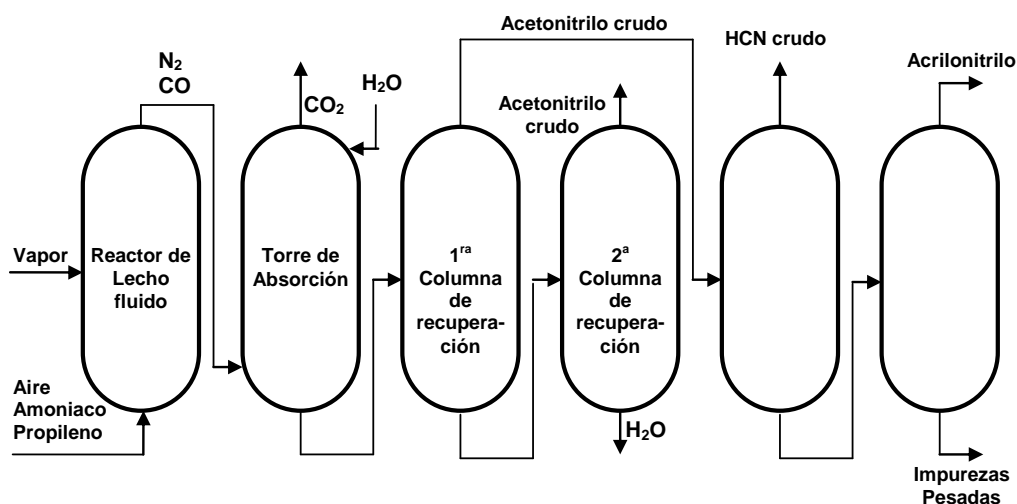


Figura 1. Diagrama de proceso para la obtención de acetonitrilo y acrilonitrilo.

El efluente caliente que sale del reactor es dirigido a una torre de absorción en contracorriente donde se separa una solución de acrilonitrilo de gases N_2 , CO , CO_2 e hidrocarburos (HC) que no reaccionaron. Los gases se hacen pasar por un incinerador para quemar el CO y los HC. La solución que contiene acrilonitrilo se pasa a una columna de recuperación donde se obtiene una corriente de acrilonitrilo crudo que contiene también HCN. Del fondo de la columna se obtiene un efluente que en una segunda columna de recuperación se obtiene acetonitrilo y agua. En una última columna se separa el acrilonitrilo de otras impurezas.

En este proceso tienen lugar varias reacciones secundarias y existen tres sub-productos principales, que son:

- cianuro de hidrógeno, que se transforma en otros productos en la propia planta, o se vende como producto (si existe un uso disponible), o se elimina mediante incineración, o una combinación de los tres anteriores.
- acetonitrilo que se depura y se vende como producto.

- sulfato amónico, que se recupera como producto (usado como fertilizante) o se destruye en la propia planta.

El consumo de materias primas y energía en el proceso de acrilonitrilo se encuentra bajo la influencia de factores como la elección de catalizador, la velocidad de producción y la configuración de la planta de recuperación. El propileno y el amoníaco son las principales materias primas, aunque también se consumen grandes cantidades de catalizador “de reposición”.

La amonoxidación de propileno es una reacción muy exotérmica. Generalmente las plantas de acrilonitrilo son exportadoras netas de energía, pues el calor de reacción sirve para generar vapor a alta presión que a menudo se utiliza para accionar compresores neumáticos y abastecer de energía a las unidades de separación/purificación posteriores. El rango de exportación de energía es de 340 – 5700 MJ/t de acrilonitrilo, de modo que la gestión de energía en toda la planta tiene una importancia fundamental.

En la etapa de reacción se produce agua, y precisamente la evacuación de agua del proceso es una parte crítica del diseño de la planta. Existen diversas técnicas y, en una de las más utilizadas, la etapa clave consiste en concentrar el contaminante en el caudal de agua por medio de la evaporación. El caudal contaminado y concentrado se puede quemar o reintroducir en otras partes del proceso para maximizar la recuperación de productos vendibles (antes de quemar el caudal contaminado). El caudal de agua “limpia” recuperado de los procesos de concentración se somete a un tratamiento ulterior, normalmente en una planta de tratamiento biológico de aguas residuales.

Los gases residuales de reacción del absorbedor del proceso contienen sustancias no condensables (por ejemplo nitrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, propileno, propano), además de agua vaporizada y restos de contaminantes orgánicos. Para tratar este caudal utiliza la oxidación térmica o catalítica. Una planta de acrilonitrilo también puede incluir instalaciones para incinerar los residuos del proceso y quemar cianuro de

hidrógeno. La magnitud y composición de los gases de combustión dependerán del uso de instalaciones exteriores y de la disponibilidad de consumidores de cianuro de hidrógeno. Por regla general no hay un tratamiento específico del gas de combustión (excepto para la recuperación del calor). Proceso muy selectivo, no requiere reciclaje del propileno sobrante.

1.3 Reacciones de amonoxidación

Las reacciones de amonoxidación se refieren a la interacción de una molécula de amoniaco con un material orgánico reducible en la presencia de oxígeno y un catalizador apropiado, obteniendo compuestos de nitrógeno los cuales en condiciones apropiadas son predominantemente nitrilos. El material orgánico puede ser algún hidrocarburo siendo frecuentemente alcanos, olefinas u aromáticos. La fuente de oxígeno más comúnmente utilizada es el aire pero podría usarse oxígeno molecular. Los catalizadores son sólidos, más comúnmente usados son mezclas de óxidos metálicos que contienen elementos con valencia variable. Estos catalizadores poseen propiedades redox, por consiguiente son fácilmente reducibles por el amoniaco e hidrocarburos y al mismo tiempo reoxidables por el oxígeno molecular presente en la alimentación. De esta manera el oxígeno de la red en el catalizador interactúa con el amoniaco e hidrocarburos, y el óxido que se ha reducido es rápidamente reoxidado por el oxígeno molecular el cual está presente en su estado original e inicial ^[22].

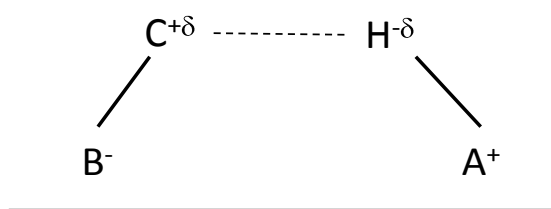
Los catalizadores efectivos para las reacciones de amonoxidación son generalmente multifuncionales en naturaleza y poseen una serie de propiedades incluyendo los sitios activos los cuales son compuestos de al menos dos materiales de óxidos metálicos conteniendo enlaces óptimos de metal-oxígeno, los cuales son rápidamente reducibles u oxidables. Los sitios activos individuales pueden ser espacialmente separados uno de otro (para lograr una mayor selectividad al producto deseado) y son por si mismos capaces de disociar oxígeno e incorporarlo dentro de la red del catalizador sólido o deberán estar colocados en la vecindad de los sitios de reoxidación auxiliar, los cuales contienen metales teniendo un par redox fácilmente

disponible. Estos sitios (activos y re-oxidación) son generalmente distintos uno de otro, pero ellos pueden comunicarse electrónicamente y espacialmente, de tal manera que los electrones, oxígeno de la red (), y vacantes aniónicas puedan fácilmente moverse entre ellos. Por lo tanto, es esencial que el sólido catalítico sea capaz de acomodar una cierta cantidad de vacantes aniónicas sin sufrir colapso estructural^[22,23].

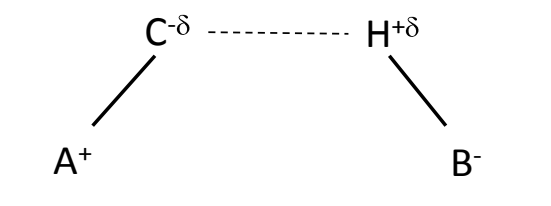
1.3.1 Activación del enlace C-H en hidrocarburos saturados

Los hidrocarburos saturados ligeros como el etano y propano poseen enlaces C-H muy fuertes, por lo que su activación demanda condiciones muy severas de reacción. Por otro lado, conversiones relativamente suaves son necesarias para retener el producto de la transformación oxidativa selectiva y evitar su conversión a productos termodinámicamente más estable. V.D. Sokolovskii y col.^[24] han propuesto tres tipos de activación de los enlaces C-H en interacción del hidrocarburo con la superficie del catalizador:

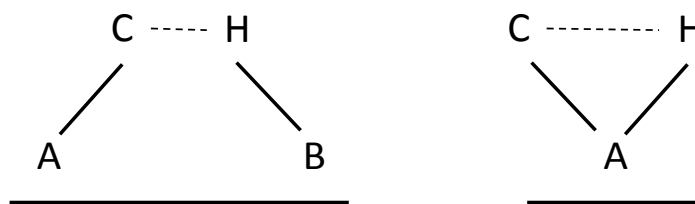
(a) **Activación heterolítica:** produciendo un catión carbonio



(b) **Activación heterolítica** vía protonación del átomo de hidrógeno produciendo un carbanión:



(c) **Activación homolítica** en uno o dos sitios en la superficie del catalizador



La activación del hidrocarburo es un problema clave en la conversión catalítica de hidrocarburos saturados. La deshidrogenación oxidativa del alcano es comúnmente el paso limitante en las reacciones de amonoxidación de propano. Este paso incluye la disociación del enlace C-H, el cual procede homolíticamente o heterolíticamente dando residuos alquil carbocatión o carbanión en los catalizadores sólidos. También la ruptura del enlace C-H en el etano se lleva acabo homolíticamente o heterolíticamente en la formación de acetonitrilo, produciendo también un carbanión o un carbocatión^[24].

1.3.2 Amonoxidación de etano a acetonitrilo

Debido a la falta de un método directo apropiado de síntesis del acetonitrilo a nivel industrial, a finales del 2008 y principios del 2009, varias revistas de interés científico^[25] y distribuidores de productos químicos^[26] se hicieron eco del crítico desabastecimiento de acetonitrilo y los graves problemas que estaba causando en algunos sectores, como la industria farmacéutica, ya que ésta consume cerca del 70 % de la producción mundial de acetonitrilo, así como en la industria petroquímica usado en sus unidades de destilación debido a sus características selectivas de ser miscible con compuestos orgánicos. Algunas han llegado a anunciar el reemplazo de acetonitrilo en los métodos analíticos (HPLC) por otros disolventes como metanol o tetrahidrofurano (THF), pero hasta el momento no han logrado encontrar un disolvente con las excelentes propiedades químicas del

acetonitrilo ^[27]. El acetonitrilo es uno de los principales componentes de cualquier método analítico y los costes de producción, análisis y de solicitudes de cambios en los equipos generaría muchos problemas económicos para cualquier empresa como la industria farmacéutica ^[28]. Por ello, actualmente se ha estado estudiando un nuevo proceso para la obtención de acetonitrilo a partir de la reacción de amonoxidación de etano utilizando catalizadores de óxidos metálicos. Poco se ha reportado de esta reacción utilizando estos catalizadores (Figura 2).

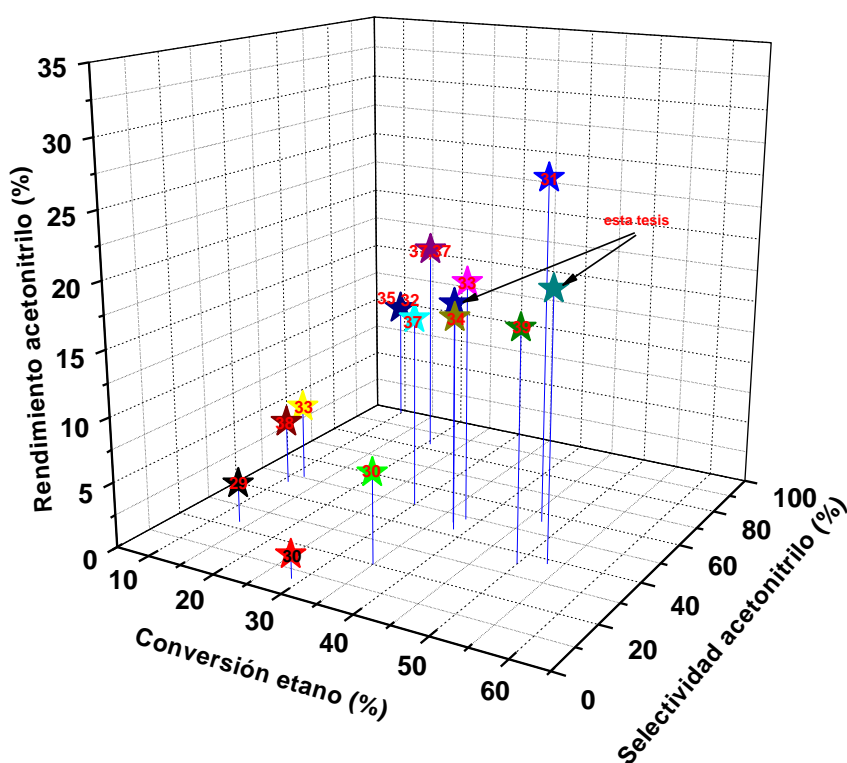


Figura 2. Conversión de etano, selectividad y rendimiento a acetonitrilo en catalizadores para la amonoxidación de etano a acetonitrilo. Los números insertados en la figura corresponden a las citas bibliográficas.

En la Tabla 1 y Figura 2 se observa que los catalizadores basados en Cr-Mo-O y Sc-Mo-O son los sistemas menos selectivos a acetonitrilo con rendimientos de 3.9 y 1.8 %, respectivamente ^{[Error! Marcador no definido.^{30]}}.

Mientras que el uso de zeolitas tipo ZSM-5 intercambiadas con cationes metálicos (Co^[7,15], Cu, Ni(2+), Fe(3+), Mn(2+), Pd, Ag, Rh, Pt)^[10], zeolitas beta^[16,17], zeolita Y^[15], zeolitas MCM-49^[19], zeolitas con estructura BEA y MFI^[18], zeolitas USY^[20] intercambiadas con Co(2+) mostraron mayores rendimientos que los catalizadores de óxidos metálicos, sin embargo debido al elevado coste de los precursores de cobalto y baja disponibilidad (0.001%) lo hace difícil de utilizar en la industria química, si lo comparamos con los precursores de níquel (0.02%) ya que su coste es aproximadamente diez veces menor que los de cobalto. Por ello, la importancia de desarrollar nuevos sistemas basados en níquel que permitan obtener catalizadores activos, selectivos y de bajo coste a los productos principales (acetonitrilo) en la reacción de amonoxidación de etano .

Tabla 1. Revisión bibliográfica de los catalizadores utilizados en la reacción de amonoxidación de etano.

Catalizador	T (°C)	Condiciones de reacción C ₂ H ₆ :O ₂ :NH ₃ :He (% volumen)	Conversión de etano (%)	Selectividad acetonitrilo (%)	Rendimiento acetonitrilo (%)	Referencia
Cr-Mo-O	400	5:18:5:72	26.5	14.7	3.9	[29]
Sc-Mo-O	500	5:18:5:72	28.7	6.4	1.8	[30]
V-Mo-Nb	380	5:6:5:79	35.0	20.0	7.0	[30]
Co-zeolita beta	475	5:6.5:10:78.5	47.0	56.1	26.4	[31]
Nb-Sb-O/Al ₂ O ₃	500	3.6:5.9:2.2:88.3	30.0	50.0	15.0	[32]
Co-ZSM-5(Si/Al=12)	450	5:6.5:10:78.5	38.2	48.7	18.6	[33]
Ni-ZSM-5	450	5:6.5:10:78.5	11.9	50.5	6.0	[33]
3.8%Co-Y Zeolitas	475	10:6.5:10:73.5	38.4	42.9	16.5	[34]
V _{0.3} Mo ₁ Nb _{0.27} Ox	400	5:6:6:83	10.0	98 (C ₂ H ₄ +C ₂ H ₃ N)	9.8	[35]
Co-ZSM-5 (Co/Al=1)	500	10:6.5:10:73.5	20.6	83.0	17.1	[36,37]
1.8CoH-BEA		5:6.5:10:78.5	11.1	46.1	5.1	[38]
Co-H-MCM-49	550	5:6.5:10:78.5	50.0	35.0	17.5	[39]
Ni-Nb-O	450	9.8:25:8.6:56.6	53.2	38.1	20.2	esta tesis
30Ni/NBO *	425	9.8:25:8.6:56.6	37.3	46.0	17.2	esta tesis

* NBO, ácido nióbico

Además de la reacción de amonoxidación de etano, se han estudiado algunos procesos para la obtención de acetonitrilo; tales como la reacción de amonoxidación de etileno ^[40,41,42,43,44,45,46,47], aminación de etanol con amoniaco ^[48,49,50,51], en la reacción de monóxido de carbono, hidrógeno y amoniaco ^[52,53], amonoxidación de acroleína^[8] y la reacción de acetileno con amoniaco, siendo estos métodos de poca relevancia para la aplicación a nivel industrial. La reacción de acetileno con amoniaco tiene varias desventajas ya que es un sistema muy favorable para la producción de derivados de piridina, son necesarios tiempos largos de contacto para eliminar reacciones secundarias y la necesidad práctica de trabajar a bajas presiones para evitar la descomposición del acetileno. También el acetonitrilo se obtiene por la descomposición térmica de compuestos iniciales conteniendo nitrógeno, como N-metil formamida, acetil cianamida de sodio, ácido cianoacético, metil cianoformato, hidrocloreuro de lisidina, etil docloramina, cianida de dimetiletilfenilamonio, thioacetamida, diacetil monoxima, acetaldoxima, dietilamina, metilamina^[54] y etilamina. Por tanto la reacción de amonoxidación de etano es el proceso más atractivo, a pesar de que aún no se dispone de un catalizador eficiente.

1.3.3 Amonoxidación de propano a acrilonitrilo

Recientemente la reacción de amonoxidación de propano a acrilonitrilo ha recibido mucho interés ya que es un proceso alternativo al proceso industrial de amonoxidación de propileno (INEOS/bp(SOHIO)) descrito anteriormente. El desarrollo de procesos alternativos usando propano como gas de alimentación ha incrementado en las últimas dos décadas debido principalmente al bajo coste de los alcanos comparado con el de las olefinas. Las principales ventajas de usar propano son: (i) la diferencia en el precio de los alcanos y olefinas, (ii) el incremento en la demanda mundial para ACN y productos derivados, (iii) el riesgo de escasez de propileno debido a su aumento en el consumo. Sin embargo, la amonoxidación de propano representa cambios tecnológicos para centros de investigación y compañías de catalizadores debido a que la activación de los alcanos es un proceso más difícil que requiere condiciones severas de operación y catalizadores muy activos y selectivos. Además, los

productos de reacción son mas reactivos que los reaccionantes, por lo que pueden descomponerse durante la reacción, llevando a la formación de compuestos oxigenados indeseados (CO_x , NO_x , ácidos orgánicos, etc.) y afectando de esta manera el rendimiento hacia acrilonitrilo. British Petroleum (bp)^[55], Mitsubishi Chemical^[56] y Asahi Chem. han anunciado el inicio de unidades semi-comerciales o plantas pilotos para esta reacción utilizando catalizadores basados en antimoniatos con estructura tipo rutilo (como catalizadores de bp) y molibdatos (como catalizadores de Mitsubishi y Asahi Chem.)). En 1997, British Petroleum realizó una demostración en una planta piloto para obtener acrilonitrilo, usando propano, y estimaron una disminución en el costo de producción de aprox. 20%, comparado con la tecnología convencional basada en propileno^[57].

Los sistemas más estudiados para esta reacción se dividen en dos familias: los antimoniatos^[55,58,59,60,61], $\text{VSb}_x\text{M}_y\text{O}$, con estructura tipo rutilo, donde M pueden ser diferentes elementos como W, Te, Nb, Sn, Bi, Al, Ti, Zr, Mg, los cuales son usados como dopantes (Figura 3 y Tabla 2) y la familia de molibdatos multimetálicos^[62, 63], representada por la fórmula $\text{VMo}_x\text{-M}_y\text{O}_z$ donde M frecuentemente es Bi ó Te. La Tabla 2 y Figura 2 muestra algunos de los catalizadores más representativos que se han estudiado hasta el momento para la amonoxidación de propano. Se observa que los catalizadores que muestran mayores rendimientos hacia acrilonitrilo son la familia de molibdatos metálicos ($\text{VMo}_x\text{-M}_y\text{O}_z$) con dopantes como Nb, Te, W y Sn tanto másicos como soportados. Mientras que los sistemas de antimoniatos mostraron rendimientos a acrilonitrilo mas bajos que la familia de los molibdatos aun siendo dopados con elementos como Fe, W, Nb, P, Cr. Además, se han estudiado otro tipo de catalizadores usando zeolitas (H-ZSM-5, H-MFI) intercambiadas con $\text{Fe}^{[66]}$, las cuales muestran baja actividad (Tabla 2) y VPO que muestran moderada actividad.^[91]

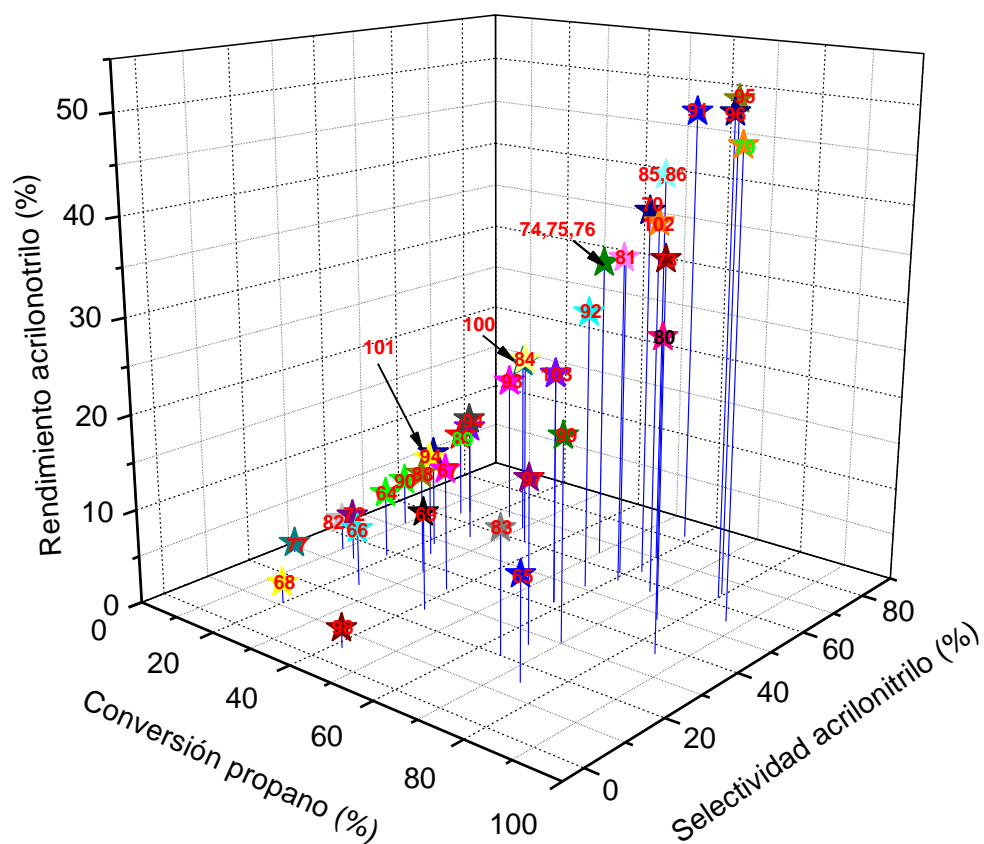


Figura 3. Conversión de propano, selectividad y rendimiento a acrilonitrilo en diferentes catalizadores para la amonoxidación de propano. Los números insertados en la Figura corresponden a las citas bibliográficas.

Tabla 2. Revisión bibliográfica de los catalizadores utilizados en la reacción de amonoxidación de propano a acilonitrilo

Catalizador	Condiciones de reacción		Conversión de etano (%)	Selectividad acetonitrilo (%)	Rendimiento acetonitrilo (%)	Referencia
	T (°C)	C ₂ H ₆ :O ₂ :NH ₃ :H ₂ O:He				
		(% volumen)				
VFeSbO ₄	480	2:1:2(NH ₄):0:7(N ₂)(mol)	19.0	38.0	7.2	[64]
MoVTeO	400	9.8:25:8.6:0:56.6	74.2	14.6	10.8	[65]
Fe-zeolitas	540	5:5:5:1:0:76	25.0	25.0	6.2	[66]
WVSbAlO	590	1 : 2 : 2 : 0:2.5 (Ne)(mol)	39.0	33.8	13.1	[67]
NiSbV(1:2:0.2)	442	5:10:5:0:75	20.0	11.0	2.2	[68]
SbVO	480	2:4:2:1:5(N ₂)(mol)	29.7	37.0	10.9	[69]
Mo ₁ V _{0.4} Nb _{0.1} Te _{0.2} O _x	420	1:1.2:10:0:He (mol).	62.0	63.0	39.0	[70]
SbVNBbO	500	9.8:25:8.6:0:56.6	n/o	n/o	14.0	[71]
FeSbO ₄	500	1:2:2:0:7(mol).	15.1	33.0	5.0	[72]
AlSbVVO	480	2 : 2 : 4 : 1 : 5 (N ₂)(mol)	77.0	48.0	37.0	[73]
MoVNBbTeO/Al	400	6 :18 :7:0:69 (Ar)	50.0	65.0	32.5	[74,75,76]
SbVO ₄ /Sb ₂ O ₄	480	2 : 2 : 4 : 1 : 5 (N ₂)(mol)	4.0	28.0	1.1	[77]
MoVSbNb-O	500	9.8:25:8.6:0:56.6	58.0	42.0	24.3	[78]
MoV _{0.4} Nb _{0.1} Te _{0.2} O _x	420	6:7:17:0:70	87.0	55.0	47.8	[79]
VSbWP/Al ₂ O ₃	500	1 : 3 : 2 : 0:6 (mol)	85.0	37.0	31.4	[80]
MoV _{0.33} Te _{0.22} Nb _{0.11} O _x	430	1:1.2:3:0:12 (N ₂)(mol)	59.0	60.0	35.4	[81]
Cr/V/Sb	475	25 : 20: 10:45	10.0	35.0	3.5	[82]
VSbO	480	7.1: 12.8:11.0:69.1	65.0	20.0	13.0	[83]

Sistema	T (°C)	Condiciones de reacción		Conversión de etano (%)	Selectividad acetonitrilo (%)	Rendimiento acetonitrilo (%)	Referencia
		C ₂ H ₆ :O ₂ :NH ₃ :H ₂ O:He					
		(% volumen)					
MgSbVO/Al	450	9.8:25:8.6:0:56.6		35.0	60.0	21.0	[84]
MoV _{0.3} Te _{0.23} Nb _{0.12} O _x	420	1:1.2:15(aire)(mol)		60.0	70.0	42.0	[85]
VAIO(N)	500	1.25:3:1:0:He (mol)		61.0	57.0	34.7	[86]
SbVTiO	480	1 : 2 : 1 : 0.5 : 2.5 (N ₂)(mol)		25.0	55.0	13.7	[87]
Fe-zeolita	556	5:5:5(N ₂ O):5:80		42.0	25.0	10.5	[88]
MgBi ₃ GaMo ₂	510	62:25:13		10.6	60.0	6.36	[89]
Ga/V/Nb/Sb	460	25 : 20: 10:0:45		10.0	52.0	5.2	[90]
VPO	500	9.8:25:8.6:0:56.6		58.0	82.0	47.5	[91]
V/Al/O	500	1.25:3.15:2.4:1.7 (N ₂)(mol)		58.0	51.0	29.5	[92]
1VSbNb/MCM-48	500	9.8:25:8.6:0:56.6		23.9	67.8	16.2	[93]
Fe-silicalita	540	2.5:5:5:0:77.5		25.0	44.0	11.0	[94]
MoVTeNbO	420	5:0:6:0:79(aire)		79.6	64.2	51.1	[95]
MoVNbTeO	450	9.8:25:8.6:0:56.6		80.0	62.5	50.0	[96]
MoVNbO	n/e	9.8:25:8.6:0:56.6		66.0	26.0	17.1	[97]
Al _{0.5} Ga _{0.5} PO ₄	550	1.25:3:1:0:He(mol)		42.0	5.0	2.1	[98]
VO _x /SbO _x /Al ₂ O ₃	440	9.8:25:8.6:0:56.6		69.8	30.3	21.1	[99]
Au/MoVNbTeO	440	7.7:14.2:7.1:0:71.0		30.0	65.0	19.5	[100]
Sn/V/Nb/Sb	530	25 : 20: 10:0:45		22.0	48.0	10.5	[101]
VSb ₅ W _{0.5} Te _{0.5} Sn _{0.5} O _x - SiO ₂ /Al	500	1:1.5:2:3:5.7(N ₂)(mol)		68.8	56.7	39.0	[102]
MoVSbNbO	500	5.7:17.1:8.6:0:68.6		58.0	42.0	24.3	[103]

1.3.4 La molécula de etano y la molécula de propano

Etano y propano pertenecen a la familia de los hidrocarburos alifáticos llamados comúnmente alcanos y están compuestos de dos y tres átomos de carbono y seis y ocho átomos de hidrógeno, respectivamente. La principal obtención del etano y propano a nivel industrial proviene del gas natural siendo los componentes más importantes después del metano, encontrándose en proporciones variables que oscilan entre 0.1-11.4% para el etano y 0.05-3.7 % para el propano, dependiendo de su origen y procedencia. Sin embargo, también se obtienen del refinado del petróleo.

La formula estructural del etano es CH_3CH_3 . Todos los hidrógenos del etano son equivalentes. Por tanto, la eliminación de cualquiera de ellos origina el grupo etilo. El etano tiene distancias de enlace carbono-hidrógeno de 1.09 Å y ángulos de enlace H-C-H de 109.5 °. Tiene además una distancia de enlace carbono-carbono de 1.53 Å.

De las infinitas conformaciones que se pueden obtener por giro del enlace carbono-carbono, destacan por su importancia las conformaciones alternada y eclipsada. La conformación alternada tiene los hidrógenos del primer carbono situados entre los hidrógenos del segundo carbono, no existen hidrógenos enfrentados. En esta conformación los enlaces carbono-hidrógeno de ambos carbonos se encuentran alejados, formando ángulos de 60°. La conformación alternada es la más estable de las conformaciones del etano. Es decir, la de menor energía. La segunda conformación se llama eclipsada. En ella los enlaces carbono-hidrógeno de ambos carbonos quedan enfrentados (eclipsados). Los campos electrónicos de los hidrógenos enfrentados sufren importantes repulsiones (eclipsamientos) que desestabilizan la conformación. La conformación eclipsada del etano es la de mayor energía. Es decir, la más inestable (Figura 4).

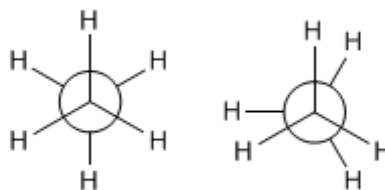


Figura 4. Conformaciones del etano, alternada (izquierda) y eclipsada (derecha).

La fórmula estructural del propano es $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Los tres átomos de carbono y los ocho átomos de hidrógeno del propano, pueden conectarse de una única manera. Sin embargo, el propano es el primero de la serie de alcanos que contiene dos tipos distintos de átomos de carbono y de hidrógeno: Los dos de átomos de carbono terminales del propano están unidos solamente a otro átomo de carbono y se denominan carbonos primarios. Los átomos de hidrógeno en estos átomos de carbono se designan como átomos de hidrógeno primarios. Por lo tanto, el propano tiene dos átomos de carbono primarios equivalentes y seis átomos de hidrógeno primarios equivalentes. Estos forman dos grupos $-\text{CH}_3$, llamados metilos. El átomo de carbono central en el propano está enlazado con dos átomos de carbono y es un átomo de carbono secundario que tiene dos átomos de hidrógeno secundarios. Estos forman el grupo $-\text{CH}_2-$, llamado metileno.

El etano es el componente principal en la producción de etileno siendo el craqueo a vapor el más selectivo para la producción de etileno, mientras que el craqueo a vapor de hidrocarburos más pesados produce una mezcla de productos más pobres en etileno, más pesado y rico en olefinas tales como propileno, butadieno e hidrocarburos aromáticos. Básicamente, la principal vía de consumo de propano, sólo o mezclado con butano y aire, es como combustible doméstico e industrial; aunque también se usa como disolvente y agente combustible. En la industria química, el propano es uno de los productos de partida para la producción de plásticos, fibras, alcoholes, cosméticos, etc.

1.4 Reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros

La reacción de deshidrogenación oxidativa (ODH, acrónimo del inglés) de alcanos ligeros (etano, propano, etc.) provee una ruta accesible termodinámicamente a la síntesis de olefinas de alcanos. Un gran número de revisiones bibliográfica tratan de la ODH de alcanos ligeros se han publicado desde principios de 1990's ^[104,105,106,107,108,109,110]. Una característica general de bastantes sistemas catalíticos en ODH es que la selectividad a la olefina disminuye con el aumento en la conversión. Con el fin de evitar la sobre-oxidación del producto primario es necesario desarrollar materiales altamente estructurados con especiación conocida y controlada del componente activo. La mayoría de los catalizadores investigados en las reacciones de ODH están basados en óxidos de vanadio como el componente activo ^[111,112,113,114,115,116]. De hecho el V_2O_5 másico no es un buen sistema catalítico para las reacciones de oxidación selectiva de alcanos, pero cuando este óxido se dispersa en una matriz forma centros con características físico-químicas y reactividad especiales ^[117].

La reacción de deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros (C_2 - C_3) es estudiada como una ruta alternativa a las reacciones de deshidrogenación no-oxidativa, la cual es llevada en presencia de hidrógeno a elevadas temperaturas ($> 600^\circ C$), por lo que las reacciones de coqueo y craqueo están presentes; otra desventaja de este proceso es que son reacciones endotérmicas, por lo que el consumo de energía es elevado. Por contra, las reacciones de deshidrogenación oxidativa se llevan a cabo en presencia de oxígeno, que reacciona con el hidrógeno eliminado del alcano, formando agua. Esta reacción es exotérmica, además, el oxígeno impide la formación de coque. Debido a que las olefinas son generalmente menos estables que los alcanos, se obtienen bajas selectividades al alqueno en ODH son obtenidas debido a la formación de óxidos de carbono (CO y CO_2)

Las reacciones de ODH de alcanos ligeros sobre óxidos de metales de transición se lleva a cabo a través del mecanismo de oxidación-reducción, ^[118], propuesto inicialmente por Mars y Van Krevelen en 1954^[118], que se muestra simplificado en el Figura 5. Según este mecanismo, una molécula de

hidrocarburo se adsorbe sobre un centro activo del catalizador. Un oxígeno de red unido a un catión metálico M_1 , es el responsable de la abstracción del primer hidrógeno. La subsiguiente abstracción del resto de hidrógenos y la incorporación de un átomo de oxígeno del catalizador a la molécula de hidrocarburo dan lugar a la formación de un producto de oxidación parcial y H_2O . El oxígeno de red de un centro próximo M_2^{n+} difunde hacia el centro activo que se ha reducido por el alcano, para reemplazar el oxígeno perdido durante la reacción. Finalmente, el oxígeno molecular alimentado se incorpora al centro M_2^{m+} (adsorción y disociación del O_2) y lo reoxida a M_2^{n+} , convirtiéndose en oxígeno de red y entrando a formar parte de la estructura del catalizador. De acuerdo con este modelo, la oxidación catalítica de un hidrocarburo conlleva la reducción de un centro del catalizador por el hidrocarburo (etapa limitante a altas temperaturas de reacción), y la reoxidación del catalizador a través de otro centro por el oxígeno molecular alimentado (etapa limitante a bajas temperaturas):

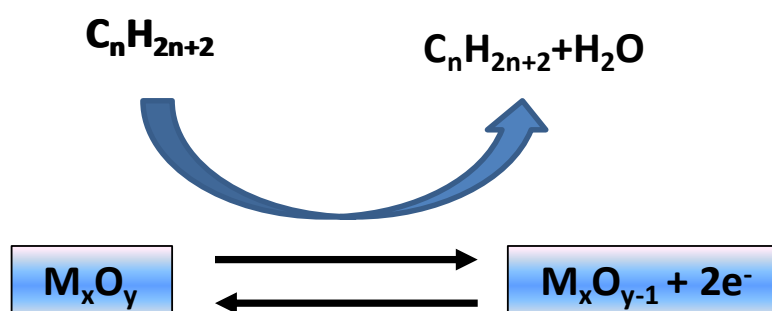
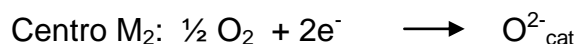


Figura 5. Mecanismo Mars-Van Krevelen simplificado, para una reacción de deshidrogenación oxidativa.

El ciclo redox se completa con el oxígeno de red y por la transferencia de electrones entre los dos centros del catalizador involucrados.

1.5 Sistema basado en óxidos antimonio-vanadio

La fase rutilo VSbO_4 fue reportada inicialmente por L.W. Verón y col.^[119] quienes observaron una estructura tetragonal tipo rutilo y mostraron que los cationes de Sb y V se encontraban como Sb^{3+} y V^{5+} . Sin embargo, T. Birchall y col.^[120] mostraron con estudios Mössbauer de ^{121}Sb que la fase rutilo VSbO_4 contiene Sb y V en estados de oxidación Sb^{5+} y V^{3+} . Además, debido a la no-estequiometría de esta fase, la presencia de V^{4+} ha sido reportado^[121]. S. Hansen y col.^[122] han mostrado que el antimoniato de vanadio presenta un ordenamiento catiónico tipo rutilo - mostrando los cationes de V^{3+} y V^{4+} ^[123] en el seno del sólido- con distintas combinaciones probables de los metales coordinados al oxígeno: $\text{OSb}_2\Box$, $\text{OSbV}\Box$ y $\text{OV}_2\Box$ (\Box : vacante catiónica). Los catalizadores basados en antimonio-vanadio se comportan como catalizadores eficiente para las reacciones de (am)oxidación de hidrocarburos^[124,125,121,126,127,] ya que no sólo puede acomodar cationes de V y Sb sino también otros elementos que le confiere diferentes propiedades catalíticas como Fe^[128], W^[129], Mo^[130], Ti^[131,132], Nb^[90,98], Ni^[133], Ga^[90], Mg^[134], Cr^[135] y Sn^[136].

Los catalizadores basados en antimonio-vanadio han sido utilizados en otras aplicaciones como la deshidrogenación catalítica de etilbenceno con dióxido de carbono^[137] y aire^[138], en reacciones electroquímicas con litio^[139], deshidrogenación oxidativa de alcanos^[140] ó isobutano^[141], oxidación de metanol^[142], remoción selectiva total de compuestos orgánicos conteniendo nitrógeno (NCOCs)^[143], en la oxidación selectiva de H_2S en presencia de exceso de agua y amoníaco^[144] y catalizadores de antimonio-vanadio dopados con Ti, $\text{VSb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$, para la reacción de oxidación de tolueno a benzaldehído^[145,146,147,148].

1.6 Catalizadores basados en óxido de níquel

El óxido de níquel es uno de los óxidos de los metales de transición más investigados hasta el momento, por lo que su estructura electrónica ha sido muy controvertida. El óxido de níquel tiene la estructura cubica de sal de roca, como la del NaCl. El óxido de níquel calcinado a bajas temperaturas es un

óxido no estequiométrico con defectos estructurales debido a la deficiencia catiónica. Esta propiedad hace que el NiO sea un buen semiconductor tipo p con su conductividad siendo atribuida a la deficiencia catiónica. Las deficiencias catiónicas inducen la formación de hoyos positivos, p^+ , siendo los principales portadores de carga, los cuales son introducidos en la forma de Ni^{3+} u iones O^- , guardando así las condiciones de neutralidad. Las especies de oxígeno electrofílicas (O^-) son fuertemente oxidantes y responsables de la oxidación total de los hidrocarburos a óxidos de carbono.

La incorporación de iones en la red del NiO reduce la concentración de hoyos positivos, p^+ , reduciendo así la cantidad de especies de oxígenos electrofílicos (O^-) que la superficie puede acomodar. La introducción de cationes de niobio en la red del NiO permite obtener catalizadores muy activos y selectivos para las reacciones de deshidrogenación oxidativa de etano^[149]. Heracleous y col.^[147,150,151] postularon que los centros de níquel constituyen los sitios reactivos para la activación del etano, mientras el niobio principalmente afecta la selectividad modificando la ruta de reacción de oxidación total a oxidación selectiva a etileno, también la introducción de iones como Li, Mg, Al, Ga, Ti y Ta^[152] modifica la red del NiO contrayéndola o expandiéndola dependiendo del radio iónico del catión, indicativo para la formación de soluciones sólidas, también dependiendo del estado de oxidación de los dopantes pueden incrementar o disminuir los radicales de oxígeno electrofílicos no selectivo del NiO, llevando a reducir o incrementar la actividad de ODH de etano. La adición de pequeñas cantidades de vanadio significativamente mejoran la actividad catalítica del NiO en las reacciones de ODH de propano a temperaturas relativamente bajas (425 °C), debido probablemente a un efecto sinérgico entre el NiO y V_2O_5 ^[153,154]. La actividad catalítica del NiO hacia la descomposición de H_2O_2 es modificada por la incorporación de Ag_2O y CuO ^[155]. También la dispersión del NiO en diferentes soportes permiten obtener catalizadores activos para la reacción de descomposición de CH_4 con catalizadores de NiO/MgO^[156] y NiO/SiO₂^[157], deshidrogenación oxidativa de etano a etileno^[158,159] con catalizadores de NiO/Al₂O₃, hidrogenación de compuestos aromáticos^[160] con catalizadores de NiO/SiO₂/TiO₂.

Actualmente se ha estado estudiando y mejorando las propiedades fisicoquímicas del NiO. La síntesis de óxido de níquel mesoporoso a través del uso de sulfato de sodio dodecil (siglas en inglés, SDS) como plantilla y urea como agente controlador de hidrólisis mostraron ser catalizadores muy activos y selectivos a la deshidrogenación oxidativa de propano a propileno, alcanzando conversiones de 25,8 % y selectividad hacia propileno de 51.3 % a 450 °C ^[161]. Así como también, la obtención de nanopartículas de NiO por métodos físicos y su posterior dispersión en soportes basados en Nb₂O₅ mostraron en nuestro estudio que son catalizadores muy atractivos para las reacciones de amonoxidación de etano a acetonitrilo ^[162].

1.7 Compuestos de niobio

Los compuestos de niobio son actualmente considerados materiales importantes en catálisis heterogénea como promotores, fase activa y soporte de metales y óxidos metálicos.

El óxido de niobio (V) es un sólido blanco, estable al ambiente e insoluble en agua. Es mucho más estable y difícil de reducir que los óxidos de vanadio. Su estructura es complicada mostrando polimorfismo. El Nb₂O₅ está compuesto de octaedros conectados por las esquinas y los bordes. La reducción a temperaturas elevadas (800-1300 °C) con flujo de hidrógeno da lugar a un dióxido negro azulado, NbO₂, que tiene una estructura rutilo distorsionada y es diamagnético. Esta reducción es reversible. La estructura del NbO₂ solo existe cuando la relación de oxígeno es muy cercana a 2. La reducción a temperaturas mayores (1300-1700 °C) produce monóxido de niobio, NbO, siendo de color gris con una estructura cubica y conductividad metálica. La estructura del NbO es una variante única de la estructura sal de roca del NaCl, en la cual existen vacantes de Nb en las ocho esquinas de la celda unitaria y una vacante de O en el centro ^[163].

Los compuestos de óxidos de niobio generalmente poseen una estructura NbO₆ coordinada octaédricamente que esta distorsionada en diferentes magnitudes dependiendo si el poliedro esta compartido por los

bordes o las esquinas. Generalmente, Nb_2O_5 amorfo contiene estructuras NbO_6 , NbO_7 y NbO_8 ligeramente distorsionadas mientras el ácido nióbico posee un número pequeño de sitios NbO_6 altamente distorsionados. El tamaño del catión Nb^{5+} es de un tamaño que hace difícil la formación de compuestos con coordinación tetrahédrica. J.M. Jehng y col. ^[164] observaron que la interacción del óxido de niobio con superficies básicas de un soporte resulta en la formación de grupos NbO_6 , NbO_7 y NbO_8 ligeramente distorsionados. La deshidratación de estos óxidos fuertemente distorsiona los octaedros NbO_6 altamente distorsionados mostrados previamente debido a la remoción de agua coordinada pero no perturba los octaedros NbO_6 ligeramente distorsionados. Los octaedros NbO_6 altamente distorsionados poseen enlaces $\text{Nb}=\text{O}$ y son asociados con los sitios ácidos de Lewis^[165]. Contrariamente, los octaedros NbO_6 ligeramente distorsionados así como los grupos NbO_7 y NbO_8 , poseen enlaces $\text{Nb}-\text{O}$ y son asociados con los sitios ácidos de Brønsted.

El pentóxido de niobio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), llamado ácido nióbico, tiene una elevada fuerza ácida ($H_0 = -5.6$) correspondiente al 70 % de la fuerza ácida del H_2SO_4 cuando es tratado a temperaturas relativamente bajas (100 -300 °C), sin embargo la superficie del ácido nióbico calcinado a 500 °C es bastante neutra ^[166,167]. Aunque algunos óxidos metálicos muestran propiedades ácidas en la calcinación a ~500 °C y estas propiedades ácidas se pierden o disminuyen por la absorción de moléculas de agua, el ácido nióbico muestra una elevada fuerza ácida a pesar de su contenido de agua lo que lo hace un ácido sólido inusual. Los ácidos sólidos inusuales son conocidos para mostrar elevada actividad y estabilidad para reacciones catalizadas con ácidos en las cuales las moléculas de agua participan o son liberadas como las reacciones de hidratación, deshidratación, alquilación con alcoholes y condensaciones. La superficie del ácido nióbico tiene sitios ácidos tipo Lewis (que aumentan con la temperatura hasta 500 °C y entonces disminuyen a temperaturas más elevadas) y ácidos Brønsted (los cuales son más abundantes a 100°C y disminuyen a temperaturas más elevadas). Sin embargo, la acidez total del ácido nióbico es considerablemente baja, y su fuerza ácida baja decididamente con tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 530 °C, debido a la cristalización del ácido nióbico a Nb_2O_5 . S. Okazaki y col. ^[168]

mostraron que la adición de iones de PO_4^- suprimen la cristalización y aumentan la acidez superficial del ácido nióbico aumentando la temperatura de cristalización. Como sucede también en el TiO_2 , la adición de pequeñas cantidades de aniones como iones de sulfato o fosfato estabilizan la fase rutilo ^[169]. La superficie del ácido nióbico muestra un carácter ácido fuerte ($\text{H}_0 \leq -5.6$) incluso después del tratamiento en aire a 100°C , pero los sitios ácidos fuertes desaparecen cuando es tratado térmicamente a elevadas temperaturas observándose por estudios IR de piridina solo la presencia de sitios ácidos Brønsted ^[183]. Los óxidos de niobio marcadamente aumentan la actividad catalítica y prolonga la vida del catalizador cuando pequeñas cantidades son adicionadas.

La elevada temperatura Tamman del óxido de niobio resulta en una movilidad escasa de los átomos superficiales en el intervalo de temperaturas típicas de las reacciones catalíticas ($200\text{-}600^\circ\text{C}$). A su vez, los óxidos de niobio sirven también como soportes. Las propiedades ácidas en la superficie del soporte desempeñan un papel importante en interacción interfacial con las fases de óxido soportadas.

Polimorfismo de los óxidos de niobio (V)

E.I. Ko y col. ^[170] mostraron que las diferentes estructuras del pentóxido de niobio pueden ser agrupadas en dos formas, unas de temperatura baja y otras de temperatura elevada, siendo la última la más ordenada. La temperatura de cristalización del Nb_2O_5 másico depende de las materias primas usadas, las impurezas y por alguna interacción con otros componentes. Estas interacciones afectan tanto las propiedades físicas (flexibilidad estructural) como las propiedades químicas (reducibilidad y acidez) de los sistemas catalíticos basados en pentóxido de niobio. A pesar de esta variabilidad, el Nb_2O_5 amorfo cristaliza en la forma de baja temperatura (**TT** ó **T**) a $\sim 500^\circ\text{C}$, una forma a mediana temperatura (**M** ó **B**) a $\sim 800^\circ\text{C}$ y una forma a temperaturas mayores llamada **H** a $\sim 1000^\circ\text{C}$ (Figura 6A). Las dos formas del Nb_2O_5 a bajas temperaturas, **TT** ó **T**, desde hace mucho tiempo se ha pensado que es la misma, debido a que (i) estas tienen patrones de difracción de Rayos-

X muy similares (algunas reflexiones que son divididas en la niobia **T** – ortorrómbica- ocurre como un pico en la niobia **TT**-monoclínica) (Figura 6B) y (ii) la fase **TT** no siempre se forma de componentes puros como materias primas. Estas observaciones sugieren que la forma **TT** podría ser simplemente una forma menos cristalina de la **T**, estabilizada por impurezas. Las principales diferencias es que algunos átomos de oxígeno en la forma **T** son remplazados por especies monovalentes (como Cl^-) ó vacantes - estas siendo reportadas como impurezas- en la forma **TT**, mientras los átomos de Nb ocupan un rango de posiciones entre dos sitios cristalográficamente similares. La estructura **H**- Nb_2O_5 es altamente ordenada y consiste de una secuencia de blocks con grupos (5 x 3) ó (4 x 3) de octaedros NbO_6 compartiendo esquinas con cada block.

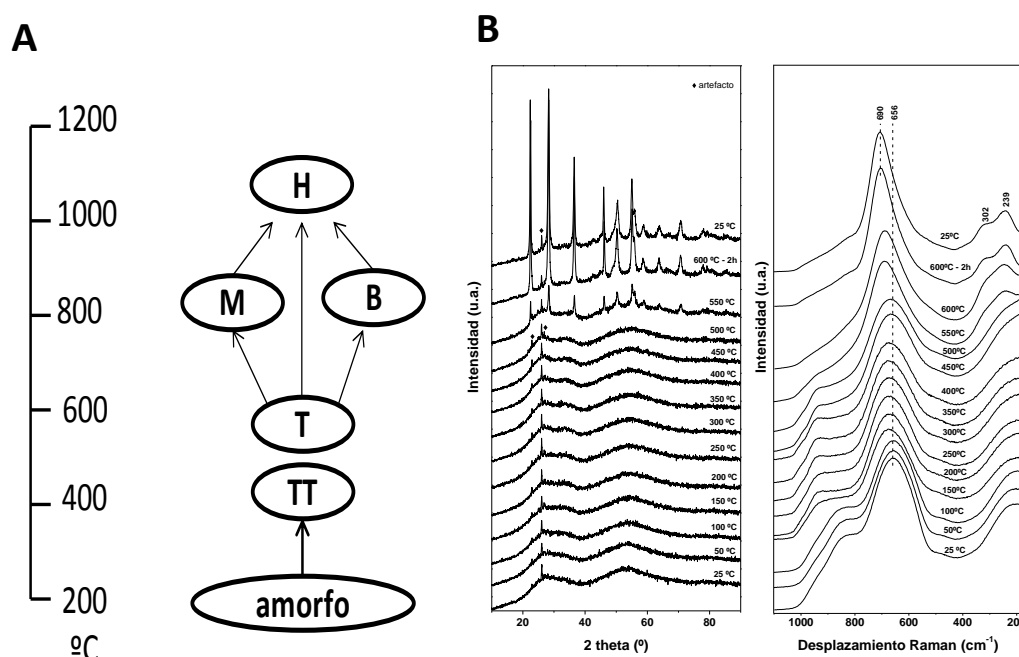


Figura 6. A) Polimorfismo del Nb_2O_5 y B) Difractogramas de rayos-X en celda de reacción y espectros Raman *in situ* del Nb_2O_5 a diferentes temperaturas.

Los compuestos de niobio han sido estudiados como efecto promotor en las reacciones de oxidación selectiva^[99] como la deshidrogenación oxidativa de alcanos [21,24,42,171,172,173,174,175,176], acoplamiento oxidativo de metano [177,178] reacciones de oxidación [179,180] y amonoxidación de alcanos [166,181],

descomposición de NO_x [182,183] y cracking de cumeno [163], o como soporte de óxidos metálicos como Mo [184], V [184,185], Ni [186,187,188] y Fe [189].

1.8 Niobato de níquel (NiNb_2O_6)

R. Wichmann y col. [190] han sintetizado dos tipos de estructura del NiNb_2O_6 , una tipo columbita ($\text{C-NiNb}_2\text{O}_6$) y otra tipo rutilo ($\text{R-(NiNb}_2\text{O}_6)_{0.66}$) (Figura 7). La estructura tipo rutilo tiene un grupo espacial $\text{P4}_2/\text{mnm}$ y parámetros de red de $a = 4.710$; $c = 3.038$ Å. Las posiciones de los metales en la estructura tipo rutilo son estadísticamente ocupados por iones de Ni^{2+} y Nb^{5+} . Además la estructura $\text{R-(NiNb}_2\text{O}_6)_{0.66}$ es un compuesto metaestable y formado a bajas temperaturas, pero actualmente muy poco se conoce de su estructura.

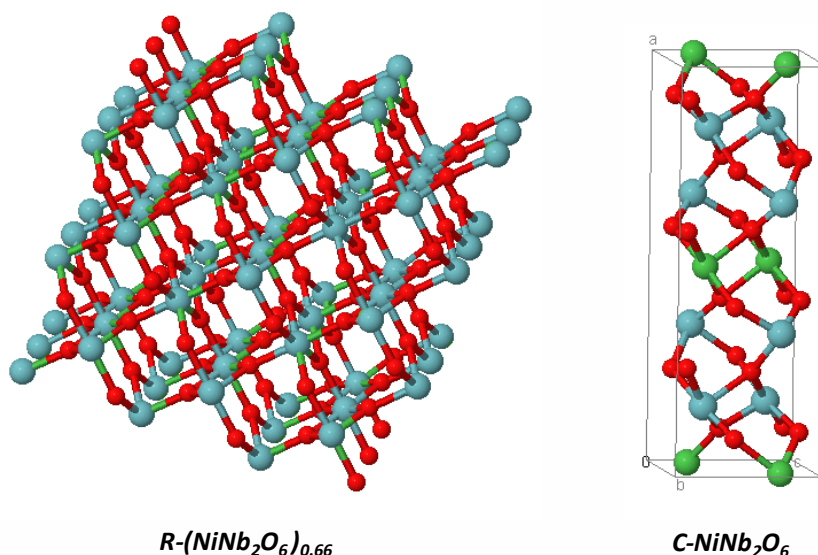


Figura 7. Estructuras cristalinas del niobato de níquel. $\text{R-(NiNb}_2\text{O}_6)_{0.66}$, átomos azules; Ni ó Nb ó vacante y en $\text{C-NiNb}_2\text{O}_6$ átomos azules: Nb, verdes: Ni y rojo: oxígeno.

En la estructura cristalina tipo columbita ($\text{C-NiNb}_2\text{O}_6$) (sistema ortorrómbico y grupo espacial Pbcn y parámetros de red ($a = 14,032$; $b = 5,687$ and $c = 5,033$ Å)) [190] ambos átomos de Ni y Nb se coordinan a 6 átomos de oxígeno para formar octaedros de NiO_6 y NbO_6 . Los octaedros NbO_6 están conectados unos a otros compartiendo bordes y esquinas formando una estructura bidimensional en el plano bc. La estructura es considerada como una estructura de apilamiento de bloques de dos octaedros de NbO_6 y una

capa de un octaedro de NiO_6 a lo largo de la dirección $[110]$ ^[30,191]. Los cationes de Ni^{2+} no son situados en los intersticios de la red del Nb-O, como en muchos óxidos mezclados, pero ellos contribuyen directamente a la cohesión del cristal, por enlaces entre sí de las dobles cadenas de octaedros. En la estructura real, los átomos de oxígeno en los octaedros están distorsionados, especialmente aquellos que rodean a los átomos metálicos divalentes, en la estructura, estos átomos juegan un papel diferente a la de los átomos de niobio.

En la estructura columbita hay tres tipos de oxígenos (Figura 8); el oxígeno O_t que esta enlazado a un átomo de Nb y dos átomos de Ni; los átomos O_b que están enlazados a dos átomos de Nb y un átomo de Ni; los átomos O_c que están enlazados a tres átomos de Nb. Hay por lo tanto, tres tipos de enlaces Nb-O^[192];

- Los enlaces terminales Nb- O_t donde los átomos de oxígeno están apuntando hacia los cationes Ni^{2+} .
- Los enlaces puente Nb- O_b , haciendo un puente de oxígeno entre los dos átomos metálicos de una cadena y señalando hacia los cationes de Ni^{2+} .
- Los enlaces Nb O_c , donde los átomos de oxígeno desempeñan el papel de enlaces entre cadenas y son enlazados a tres átomos de Nb.

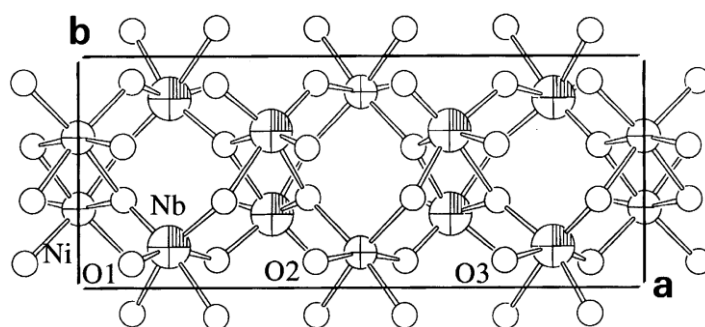


Figura 8. Estructura cristalina tipo columbita del NiNb_2O_6 , vista desde la dirección $[001]$.

El NiNb_2O_6 tiene una gran variedad de aplicaciones como catalizador para la reacción fotocatalítica del agua con luz visible para la producción de hidrógeno^[193,194,195,196].

1.9 Teoría de las interacciones adsorbato-superficie ^[197]

Cuando un catalizador sólido es usado para llevar a cabo reacciones químicas, la reacción global usualmente consiste de una serie de pasos elementales. Estos incluyen la adsorción de los reactantes en la superficie del sólido, difusión en la superficie, rotura de algunos enlaces de los reactivos llevando a la formación de productos nuevos, los cuales se desorben de la superficie en algún momento. La complejidad de estos procesos y catalizadores permiten buscar nuevos métodos o técnicas para establecer un entendimiento de la catálisis a nivel molecular. Recientemente, el desarrollo de métodos teóricos ha permitido determinar estructuras de equilibrio, energías de adsorción, mecanismos de reacción y energías de activación de procesos simples en superficies metálicas.

La descripción teórica de las interacciones adsorbato-superficie son divididas en dos niveles: (1) la exacta, pero demandante computacionalmente, como el cálculo de las propiedades de adsorción y velocidades de reacción, y (2) la descripción de un modelo, el cual es aproximado pero simple computacionalmente. Estos complementan experimentos reales de varias maneras. Hay también casos en los que el cálculo es más simple que el experimento. Por ejemplo, considerar una propiedad fundamental importante de una superficie como la energía superficial. Es muy difícil medirla, y actualmente la mejor aproximación es por medio de cálculos teóricos, la cual ha sido determinada para todos los metales de la tabla periódica ^[198]. Finalmente, los cálculos pueden algunas veces realizarse para situaciones no alcanzables experimentalmente. Por ejemplo, es muy simple cambiar la constante de red de un metal en un cálculo y llevar a cabo el efecto de tensión en la reactividad y conocer la posibilidad de que tal estructura sea probable. Recientemente, el uso de cálculos teóricos para probar modelos y teorías de la catálisis han sido de gran utilidad para el desarrollo de materiales y en el entendimiento de la catálisis.

En esta Tesis Doctoral planteamos el uso de los cálculos teóricos para determinar la energía de adsorción de moléculas como amoníaco e

hidrocarburos ligeros en la superficie (110) del VSbO₄, con el objetivo de determinar los sitios más favorables (activos) para la adsorción de estas moléculas y de esta manera explicar por qué los catalizadores de Sb-V-O son altamente activos y selectivos en la de amonoxidación de propano, mientras que apenas son eficaces en la amonoxidación de etano. Los cálculos teóricos nos permitirán determinar mecanismos de reacción posibles para la amonoxidación de propano a acrilonitrilo.

1.9.1 Química computacional

La química computacional simula estructuras y reacciones químicas basándose totalmente o en parte en las leyes fundamentales de la física. Permite a los químicos sustituir o complementar estudios experimentales mediante la ejecución de cálculos en ordenadores. Puede ser, por ello, tanto un área de investigación independiente como una herramienta valiosa que aporta información extra a los estudios experimentales ^[199]. Mediante la modelización molecular podemos generar, visualizar y hacer predicciones de estructuras moleculares, y de sus propiedades fisicoquímicas asociadas. También podemos aplicar estas potencialidades al reconocimiento molecular. Hay dos grandes áreas de la química computacional: (1) la mecánica molecular ^[200] y (2) la teoría de estructura electrónica ^[199]. Sin embargo ambas se enfrentan al mismo objetivo, la determinación de la energía de una estructura molecular, optimizaciones geométricas y cálculos de frecuencias vibracionales de las moléculas.

1.9.2 Métodos de estructura electrónica

Los métodos de estructura electrónica utilizan las leyes de la mecánica cuántica en lugar de la física clásica como base para sus cálculos. La mecánica cuántica establece que la energía y otras propiedades de una molécula relacionadas con ella puede obtenerse resolviendo la ecuación de Shrödinger, desarrollada por el físico austriaco a principios del siglo veinte ^[201], $H\psi=E\psi$. Pero esta ecuación solo puede resolverse de forma exacta para el átomo de

hidrógeno, por lo que los métodos de estructura electrónica utilizan diferentes aproximaciones matemáticas para su resolución.

Hay tres grandes grupos de métodos de estructura electrónica; (1) Los métodos empíricos, como el PM3, que usan parámetros derivados de resultados experimentales para simplificar el cálculo y (2) Métodos *ab initio*, que no utilizan ningún parámetro experimental durante el cálculo. En su lugar emplean solamente leyes de la mecánica cuántica y los valores de un reducido número de constantes físicas. La utilización de uno u otro de estos grupos de métodos depende de dos aspectos importantes; el coste computacional que se desea asumir y la precisión del resultado a obtener y (3) métodos de la teoría de funcionales de la densidad (DFT). El primero, puede ser muy exacto si un nivel elevado de interacciones es incluida, está actualmente limitado de 10-100 electrones. Si consideramos superficies de metales de transición, esto limita el número de átomos que pueden ser tratados a aprox. 10 ya que cada metal de transición tiene del orden de 10 electrones de valencia. Esto generalmente hace que estos métodos sean poco atractivos para los tratamientos de rutina de sistemas complejos necesarios para el modelo de catalizadores. Sin embargo, la teoría de funcionales de la densidad describe como la densidad de estados y energías totales pueden ser obtenidas resolviendo un conjunto de ecuaciones de Schödinger para un electrón (ecuaciones Kohn-Sham) en lugar de la compleja ecuación de Schödinger para muchos electrones. Esto resulta en una enorme simplificación computacional, por lo que sistemas con más de 1000 electrones pueden ser tratados.

Actualmente, existen varios métodos para resolver las ecuaciones de Kohn –Sham. Estos pueden ser caracterizados: (1) por el modelo usado para describir la superficie, (2) por el tipo de conjunto de bases, y (3) por la aproximación usada en el tratamiento de los efectos de intercambio-correlación:

(1) El modelo usado para describir la superficie

Los cálculos teóricos no pueden describir todos los átomos en un sólido o un catalizador, y una estrategia es seleccionar un límite de átomos tratados explícitamente. Existen dos tipos de métodos (Figura 9):

- Método de cluster: el cual describe solo un limitado cluster de átomos en la superficie, buscando que los átomos más profundos no sean de interés para los adsorbatos.
- Método de slab: mediante el cual la superficie es descrita como un slab, con una estructura periódica a lo largo de la superficie.

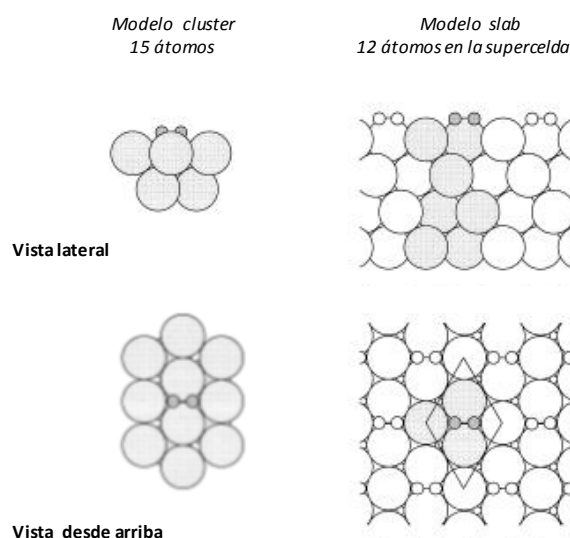


Figura 9. Ilustración del modelo cluster y slab de una molécula de H_2 (círculos pequeños) interactuando con una superficie semi-infinita. Los círculos vacíos son los átomos de la celda.

El método slab es generalmente usado para describir mejor las propiedades superficiales que con el método cluster, para un número dado de átomos en la supercelda o cluster, respectivamente. En ambos métodos, solo un número finito de capas atómicas pueden ser incluidas, y esto siempre representa una aproximación.

(2) Tipos de conjunto de bases

Existen dos tipos de conjunto de bases más comúnmente usadas:

- Conjunto de bases de funciones localizadas: como gaussian, orbitales atómicos, linearized muffin tin orbitals (LMTOs), etc.
- Conjunto de bases de ondas planas incluyendo las augmented plane waves (LAPWs), etc.

La selección depende de la preferencia y del tipo de problema a estudiar. Sin embargo, el conjunto de bases de funciones localizadas son comúnmente utilizadas en modelos de tipo cluster mientras ambas bases son usadas en cálculos de tipo slab. Usualmente, el núcleo de los electrones no son tratados explícitamente, pero en su lugar se incluyen como “frozen” ó a través de una descripción pseudopotencial del núcleo iónico.

(3) La descripción de correlación-intercambio

El error cometido por la selección del modelo a usar para describir la superficie o el conjunto de bases puede ser controlado aumentando el tamaño del punto de convergencia. Esto lleva a la selección de una funcional de correlación-intercambio como la principal aproximación en los cálculos DFT. El método más exacto para tratar la efectos de la correlación-intercambio es probablemente con la descripción híbrida de Becke (B3LYP). En este método, un cálculo de Hartree-Fock se realiza para derivar la energía de intercambio exacto, la cual es mezclada con la energía de intercambio de la base DFT. Este método híbrido es sin embargo computacionalmente muy demandante. Sin embargo otros métodos menos computacionalmente demandantes son aquellos que usan de una forma u otra las aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) como PW91 (Perdew, Wang 91, versión de correlación-intercambio)^[34], PBE (Perdew, Burke, correlación-intercambio Ernzerhof) y RPBE (Hammer, Hansen, Norshov, correlación-intercambio PBE modificada).

1.9.3 Código Vienna Ab Initio Simulation (VASP)

El código VASP (Vienna *Ab Initio* Simulation Package)^[202,203, 204 , 205] es un programa informático que permite modelar materiales a escala atómica, por

ejemplo, cálculos de estructura electrónica y dinámica molecular mecánico cuántica *ab initio* (del latín, primeros principios) a través del método de ondas planas y pseudopotenciales. El código VASP calcula una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger, con la teoría de funcionales de la densidad (DFT), resolviendo las ecuaciones Kohn-Sham o con la aproximación de Hartree-Fock (HF), resolviendo las ecuaciones Rothaan. Las interacciones entre los electrones y iones son descritos usando pseudopotenciales ultra-soft o el método de potenciales de proyección aumentada de onda (PAW91). Con los pseudopotenciales PAW91 se logra reproducir la estructura nodal del núcleo atómico y es un método frozen-core que pretende introducir las ventajas de los métodos all-electron (más exactos) dentro de la aproximación de pseudopotenciales (menos costosa computacionalmente). El código usa técnicas interactivas, para la diagonalización del Hamiltoniano DFT y permite realizar cálculos de energía total y optimizaciones estructurales de sistemas con miles de átomos y simulaciones de dinámica molecular *ab initio* (del latín primeros principios). Este código es aplicable a sistemas cristalinos, superficies y moléculas (geometría de supercelda) y está siendo muy utilizado en diferentes áreas como: estructura y estabilidad de fases, propiedades dinámicas y mecánicas, líquidos, vidrios y quasicristales, nanoestructuras magnéticas y magnetismo, semiconductores y aislantes, interfases y películas delgadas, reacciones químicas y catálisis [206,207].

En esta Tesis Doctoral los cálculos teóricos se realizaron utilizando el código VASP basado en la teoría de funcionales de la densidad, en el cual utilizamos el modelo de slab para describir la superficie del VSbO₄, también se utilizó el conjunto de bases de ondas planas. Las aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) como PW91 (Perdew, Wang 91, versión de correlación-intercambio) fueron utilizadas para minimizar el error cometido por la selección del modelo que utilizamos para describir la superficie y el conjunto de bases.

1.10 Espectroscopia Raman *Operando*

La espectroscopia Raman *operando* es una metodología que combina la caracterización espectroscópica Raman de un material catalítico durante la

reacción con medidas simultáneas de actividad /selectividad. El término “*operando*” el cual es del latín “trabajando” u “funcionando” es usado para enfatizar la evaluación simultánea tanto de la estructura como de la actividad catalítica ^[208]. Esta técnica espectroscópica es muy novedosa e inmensamente útil en la caracterización de catalizadores, ya que el reactor catalítico es a la vez la celda de reacción con la cual se obtienen los espectros Raman en condiciones verdaderas de reacción, así como los datos de actividad catalítica, en un mismo experimento,. Los estudios *operando* proveen información a nivel molecular acerca de los estados dinámicos de los sitios activos catalíticamente y acerca de los intermedios de la reacción en la superficie durante las reacciones catalíticas, siendo simultáneamente determinada la estructura y actividad catalítica.

La celda de reacción ó el reactor *operando* hecho en nuestro instituto (diseñado por el Prof. M. A. Bañares en 1998) es un reactor de lecho fijo con paredes de calidad óptica, el cual permite que no se observen diferencias apreciables en la actividad catalítica cuando se compara con la actividad catalítica obtenida en un reactor de lecho fijo convencional. La concordancia de los resultados catalíticos de ambos tipos de reactores demuestra que esto es una meta realista para los estudios de espectroscopia *operando* ^[209]. El horno del reactor *operando* es diseñado con una pequeña abertura que permite la adquisición de los espectros Raman con un objetivo de larga distancia, sin que se observe alguna variación local de la temperatura. Actualmente, la transformación estructural observada por espectroscopia Raman ha sido aplicada a muchos sistemas catalíticos y procesos como los catalizadores soportados durante reacciones de oxidación ^[210,211] y amonoxidación de etano ^[212] y propano ^[213,214], entre otros^[215].

1.11 Métodos de síntesis de catalizadores

1.11.1 Coprecipitación o slurry

El término coprecipitación involucra la formación de precipitados multicomponentes; por lo tanto, los problemas asociados a dichos sistemas son

más complejos; la coprecipitación raramente permite obtener buena homogeneidad macroscópica. En un sistema con dos o más componentes metálicos, la composición del precipitado depende de las diferencias en solubilidad entre los componentes y de los fenómenos químicos que ocurren durante la precipitación. Generalmente bajo condiciones de velocidad de precipitación lenta o pobre mezclado, la coprecipitación es selectiva y el coprecipitado tendrá una composición heterogénea.

Dependiendo de la composición del precipitado formado, se puede distinguir dos rutas en el procedimiento de coprecipitación. En el caso más simple incluye la precipitación secuencial de compuestos químicos separados cuando la diferencia entre los productos de solubilidad de los compuestos involucrados es elevada. La segunda posibilidad es la formación por coprecipitación de un compuesto químico bien definido el cual podría servir como precursor del catalizador ^[216].

1.11.2 Nanodispersión jerarquizada en seco

El método de nanodispersión jerarquizada en seco se refiere a un procedimiento para la dispersión de nanopartículas (óxidos metálicos, metálicos, silicatos, etc.) de igual o diferente morfología y/o naturaleza, en el que al menos uno de dichos tipos de nanopartículas se caracteriza por presentar un tamaño menor de 100 nm, al menos en una de sus dimensiones. Las nanopartículas a dispersar, pueden presentar una morfología diferente a la esférica, como por ejemplo laminar o fibrilar, siendo su característica fundamental que al menos una de sus dimensiones sea nanométrica, y particularmente menor de 100 nm.

El método de nanodispersión en seco es un método de baja cizalla para la dispersión en seco de nanopartículas sobre otras partículas, que permite la obtención de una nueva clase de materiales en los que las partículas están dispersas sobre partículas de mayor tamaño e incluso se logra la formación de recubrimientos sobre diferentes sustratos. Este proceso se caracteriza por la ausencia de disolventes durante el mismo, esto es se trata de un proceso en

seco que no requiere elevadas velocidades de cizalla. La ausencia de disolvente tiene varias ventajas, como la ausencia de residuos, el coste de su uso y evaporación.

La dispersión de nanopartículas en medio seco se basa en la alteración de las fuerzas cohesivas que mantienen unidas las partículas del mismo tipo por fuerzas adhesivas que se dan entre partículas de diferente naturaleza o entre las partículas y un sustrato. De esta forma se obtienen un producto consistente en un material con una distribución de nanopartículas dispersas y ancladas mediante fuerzas de corto alcance sobre nanopartículas o partículas de diferente morfología o bien sobre sustratos. En función de las características de los materiales nanoparticulados a dispersar y de las partículas soporte o del sustrato y, debido a la naturaleza de las fuerzas empleadas, la dispersión se produce de forma efectiva para un cierto número de nanopartículas. Por encima del porcentaje óptimo de nanopartículas dispersas y conjuntamente con estas se obtienen también aglomerados de nanopartículas mezclados con las partículas soporte. Los productos así obtenidos sirven como precursores para la obtención de materiales nanoestructurados o nanocomposites en los que para su procesamiento se parte de una dispersión de las nanopartículas sobre el material que va a servir de matriz. Un tratamiento térmico posterior permite, bien una reacción parcial de las nanopartículas con el soporte o el sustrato anclando las mismas de forma efectiva, o bien obtener un nuevo compuesto consistente en un recubrimiento integrado en la partícula soporte o en el sustrato ^[217].

El procedimiento consiste en un proceso de mezclado en el que la mezcladora se carga parcialmente con las partículas y nanopartículas que se van a dispersar de forma que se favorezca durante la homogenización los choques entre los aglomerados de los diferentes materiales pulverulentos empleados. Las partículas y nanopartículas se secan previamente en una estufa a unos 60 °C durante toda la noche, si bien el proceso es igualmente efectivo sin que se produzca un proceso de secado o tras un proceso térmico a temperaturas sin que se formen cuellos de sinterización entre las nanopartículas. Los choques entre los aglomerados de partículas y

nanopartículas generados aún en regímenes de bajas revoluciones, producen la rotura de dichos aglomerados y como resultados las nanopartículas se dispersan sobre la superficie de las partículas soporte dando lugar a un nuevo tipo de material con una estructura jerárquica en la que las nanopartículas se encuentran soportadas en la superficie externa de las partículas soporte (Figura 10). La mezcladora agitadora puede emplearse con carga de bolas de cerámica, como por ejemplo bolas de alúmina de 2 mm de diámetro, para así favorecer el proceso. La mezcladora agitadora tipo turbula puede substituirse por otro tipo de mezcladora como por ejemplo una mezcladora de polvo en V, de tambor, de caída libre, tipo hormigonera, intensiva tipo Eirich, o cualquier mezcladora de prestaciones similares a las referidas independientemente del nombre comercial.

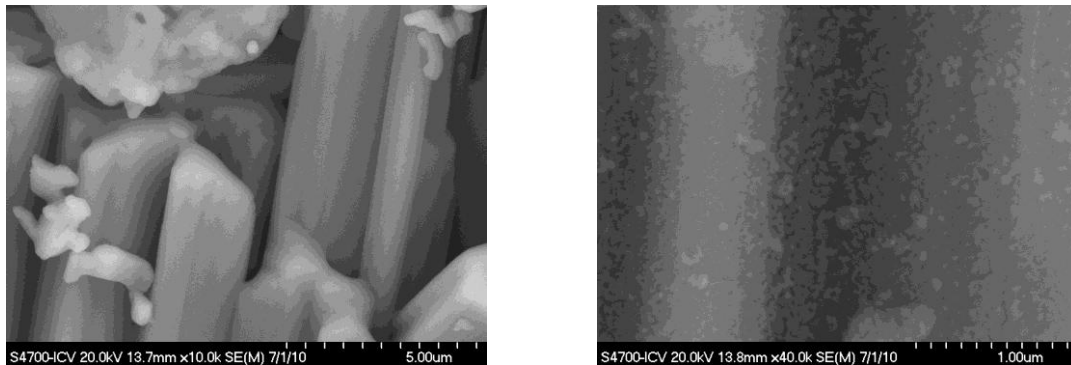
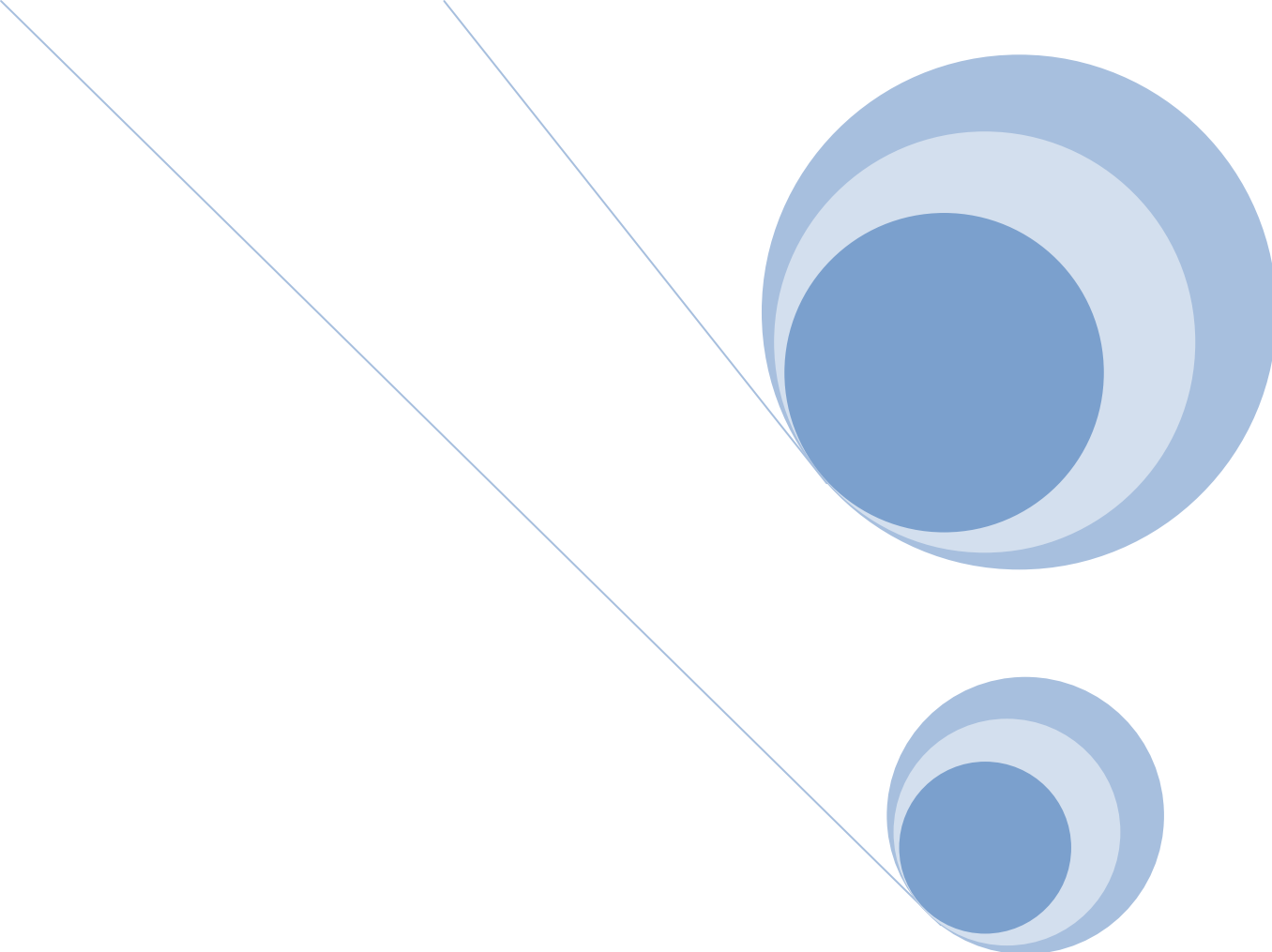


Figura 10. (derecha) soporte de niobia , (izquierda) nanopartículas de NiO dispersadas en el soporte de niobia.

“La formulación de un problema, es más importante que su solución”

Albert Einstein



Capítulo 2

OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

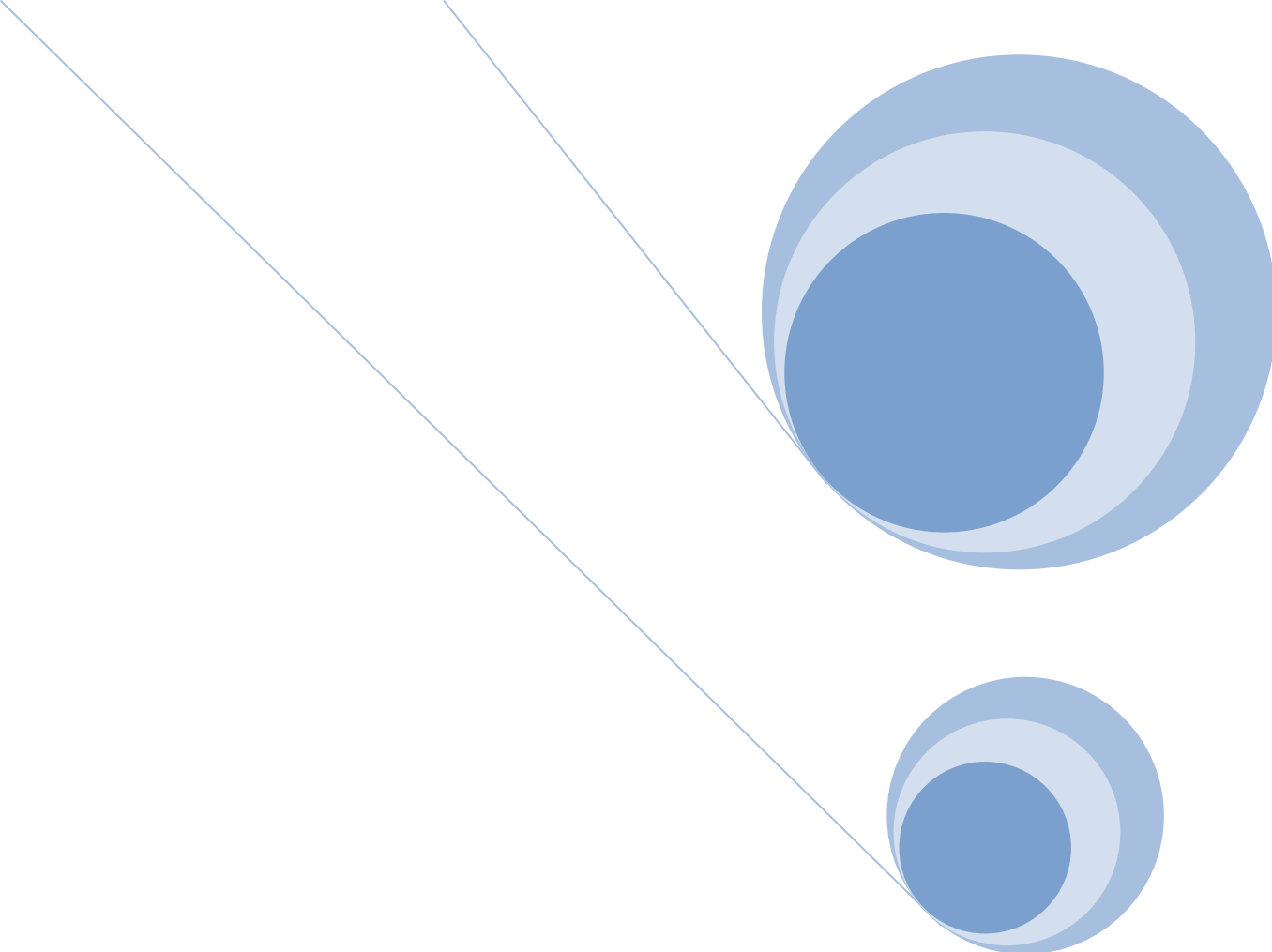
Desarrollo de catalizadores eficaces para la reacción de amonoxidación de etano a acetonitrilo en un solo paso, entendiendo a escala molecular la relación estructura actividad/selectividad de dichos materiales catalíticos en la amonoxidación de alcanos ligeros, etano y propano.

2.2 Objetivos específicos

- Estudio comparativo experimental y teórico de los catalizadores basados en VSbO_4 para la amonoxidación etano a acetonitrilo y de propano a acrilonitrilo.
- Exploración de catalizadores másicos basados en el sistema Ni-Nb-O para la amonoxidación de etano.
- Explorar e investigar nuevos conceptos de preparación de materiales catalíticos soportados basados en Ni-Nb-O, con el objeto de obtener materiales baratos, mecánicamente resistentes, y con buenas propiedades catalíticas.

“Lo opuesto de una formulación correcta es una formulación incorrecta. Pero lo opuesto de una verdad profunda puede ser muy bien otra verdad profunda”

Niels Henrik Davi Bohr



Capítulo 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y EQUIPOS UTILIZADOS

3.1 Síntesis de los catalizadores

3.1.1 Catalizadores de antimonio-vanadio soportados en γ -Al₂O₃

Se disuelve una cantidad requerida de acetato de antimonio (> 99,99 %, Aldrich) en ácido tartárico (0.3M), esta disolución se mantiene en agitación hasta que el acetato de antimonio se disuelve totalmente. Entonces, se adiciona a la disolución, el metavanadato amónico (> 99,99, Sigma-Aldrich) y γ -Al₂O₃ (Sasol, 193 m²g⁻¹, polvo). Posteriormente, la disolución fue secada en rotavapor a 80°C a 0.3 atm. El sólido resultante se seca a 115 °C por 24 h y finalmente se calcina en flujo de aire sintético a 400°C por 4h. Los catalizadores soportados en γ -alúmina se sintetizaron con recubrimientos de V+Sb que correspondan aproximadamente al 50%(0.5), 100%(1) y 150%(1.5) del límite de dispersión en γ -alúmina. El *límite de dispersión* se define como la carga máxima de especies de VO_x que se mantienen dispersas por unidad de área del soporte, sin la formación de cristales de V₂O₅ (átomos de V / nm²) que se puede determinar experimentalmente por espectroscopia Raman (sensible a cristales de menos de 4 nm) en una serie de sistemas de V_xO_y/Al₂O₃. El límite de dispersión del óxido de vanadio en gama-alúmina se alcanza con una densidad superficial de unos 9 átomos V/nm² de soporte ^[218].

Por simplicidad, todos los catalizadores fueron etiquetados como x Sb_yV/Al, donde “x” representa el número de átomos V+Sb por nm² en el soporte, “y” la relación atómica Sb/V y Al para el soporte de γ - Al₂O₃.

3.1.2 Catalizadores máxicos de Ni-Nb-O

Los catalizadores máxicos de Ni-Nb-O fueron sintetizados por el método de coprecipitación ó slurry variando la relación atómica Nb/Ni. Se adiciono el complejo de niobio (Companhia Brasileira de Metalurgia i Mineração, CBMM) a una disolución de acetato de níquel (II) tetrahidrato (Sigma-Aldrich, > 99%), que posteriormente se agita fuertemente a 80°C durante 1 h, para asegurar la disolución completa y buen mezclado de los componentes iniciales.

El disolvente se elimina en un rotovapor a 60 °C a presión reducida (0.3-0.5 atm). Finalmente, el sólido resultante se seca a 120 °C por 24 h y se calcina a 450 °C por 5h en flujo de aire sintético, a una velocidad de calentamiento de 5 °Cmin⁻¹.

La nomenclatura de los catalizadores usa el código, Ni_xNb_yO, donde “x” e “y” indican el contenido atómico de Ni y Nb, respectivamente, relativo al contenido total metálico de los materiales.

3.1.3 Catalizadores soportados

Para la síntesis de los catalizadores soportados se utilizaron tres diferentes soportes con distintas propiedades fisicoquímicas:

- 1) NBO ó Nb₂O₅-Nano (CBMM, AD/1426, HY-340, >99.99 %) el cual presenta elevada area superficial (197 m²/g) y caracterizado por partículas esféricas con tamaños entre 15-30 nm.
- 2) Nb₂O₅, preparado calcinando el NBO a 550 °C por 5 h con baja area superficial (37.9 m²/g).
- 3) Nb₂O₅-Micro (Fluka, >99.99%) el cual principalmente consiste de partículas con tamaños entre 5-20 μm y presentan muy baja área superficial (0.8 m²/g).

3.1.3.1 Catalizadores de níquel soportados en ácido nióbico (NBO) y óxido de niobio (Nb₂O₅)

Los catalizadores de níquel soportados en NBO y Nb₂O₅ fueron sintetizados por el método de impregnación convencional. El ácido nióbico (NBO, CBMM, AD/1426, HY-340, >99.99 %, 197 m²g⁻¹) se utilizó sin sufrir ningún tratamiento térmico y también calcinado a 550 °C por 5h, al que llamamos Nb₂O₅ (36.9 m²g⁻¹). Se disuelve una cantidad requerida de acetato de níquel, donde esta disolución se mantiene en agitación hasta que todo el acetato se disuelve. Posteriormente se añade el soporte. Esta disolución se seca en un rotavapor a 80°C a 0.3 atm. El sólido resultante se seca a 100 °C

por 24 h y finalmente se calcina en flujo de aire sintético a 450°C por 5h a una velocidad de calentamiento de 5 °Cmin⁻¹.

3.1.3.2 *Catalizadores de níquel soportados en niobio sintetizados por el método de nanodispersión jerarquizada en seco.*

Las composiciones con 5, 10, 20, 30 y 40 % en peso de nanopartículas de NiO fueron sintetizados incorporando cantidades apropiadas de nanopartículas de NiO en diferentes soportes de niobio (NBO y Nb₂O₅ comercial). La primera de las series fue sintetizada usando NBO que en este trabajo le hemos llamado Nb₂O₅-Nano. La segunda serie, se sintetizó con Nb₂O₅ comercial (Fluka, >99.99%) el cual se caracteriza por un tamaño promedio de partícula de ~5 µm, al que llamamos Nb₂O₅-Micro. Las mezclas de NiO/Nb₂O₅ se homogeneizaron usando el procedimiento de nanodispersión en seco previamente descrito^[217,219,220]. El procedimiento de nanodispersión en seco consiste en agitar la mezcla de sólidos de NiO/Nb₂O₅ en un contenedor de nylon (60 cm³) añadiendo bolas de ZrO₂ de 1 mm por un período de 5 min a 50 rpm usando un mezclador tipo tubular. Los catalizadores fueron usados sin tratamiento térmico alguno. El NiO puro y los diferentes soportes de niobio se secaron previamente a 110 °C por 2 h y sujetos al mismo procedimiento de mezclado para asegurar que el proceso de mezclado no produce ningún desorden estructural.

3.1.4 Materiales de referencia

NiO: El óxido de níquel puro usado como referencia se obtuvo por calcinación del acetato de níquel a 450 °C por 5h, en aire sintético a una velocidad de calentamiento de 5°Cmin⁻¹.

NiNb₂O₆: Se pesaron cantidades estequiométricas de NiO y Nb₂O₅, posteriormente se sintetizaron por el método de nanodispersión en seco previamente discutido en el apartado 3.1.3.2 de este capítulo. Finalmente, se calcinaron a 1000 °C por 2h en flujo de aire sintético a una velocidad de calentamiento de 10 °Cmin⁻¹.

3.2 Técnicas de caracterización de los materiales y equipos utilizados

3.2.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

Un cristal es considerado como una agrupación ordenada y periódica de átomos o moléculas. Todos ellos al ser alcanzados por un haz de Rayos-X, los difracta simultáneamente. En general, las ondas disipadas interfieren unas con otras anulándose, pero en ciertas direcciones se refuerzan para formar un nuevo frente de onda. Este fenómeno de interferencia constructiva se le conoce como difracción^[221, 222].

Cuando un haz de Rayos – X monocromático con longitud de onda λ , choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Los requerimientos para la difracción de rayos X son: (1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular^[223].

Dicha técnica se basa en la ley de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$), la cual se utiliza para determinar el ángulo θ que forman los haces difractados con la superficie de un cristal (Figura 11), donde λ es la longitud de onda del haz incidente y d la distancia interreticular o interplanar.

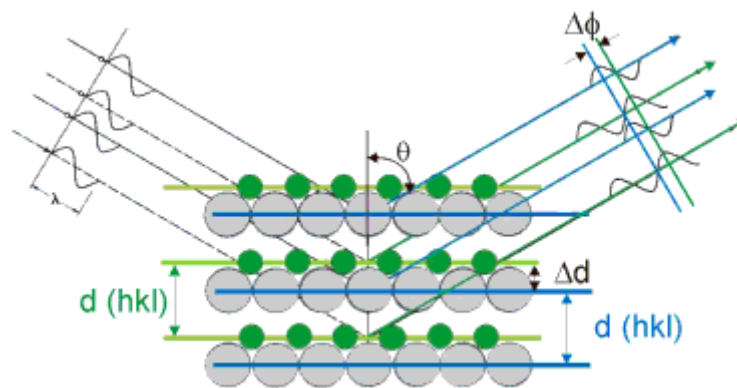


Figura 11. Ley de Bragg

La técnica de difracción de Rayos – X de polvos es una de las más útiles para caracterizar propiedades estructurales de sólidos. Esta técnica permite determinar parámetros tan importantes como: la cristalinidad, la composición de las fases cristalinas, el estado de agregación, el tamaño de los cristales, parámetros de la celda unitaria y el cálculo de distribución radial de los sólidos cristalinos. Además, es una técnica no destructiva utilizada para la identificación y determinación de varias formas cristalinas conocidas como “fases” en compuestos presentes en muestras sólidas y polvos^[223].

El patrón de difracción de Rayos-X de un material, se debe al arreglo atómico de la muestra, es decir, cada compuesto químico presenta un diagrama distinto y único a excepción de algunos casos particulares. Así, para identificar un compuesto, la lista de distancias interplanares obtenidas experimentalmente, se comparan con las patrones clasificados en el Joint Commite of Power Difracción Standars (JCPDS), la cual contiene más de 16,000 patrones de difracción de Rayos-X clasificados y ordenados.

Los difractogramas fueron realizados en un aparato Siemens Krystaloflex D-500 utilizando como fuente un tubo de Rayos X con ánodo de cobre (radiación Cu K_α , $\lambda=0,15418 \text{ nm}$) y un monocromador de grafito. El equipo DRX es calibrado cada semana usando un estándar externo (cuarzo) y la posición de los picos de este compuesto es ajustado a los encontrados en los parámetros JCPDS para este compuesto. Las condiciones de trabajo fueron 40 - 80 kV, 30 mA y una velocidad de barrido de 2° min^{-1} entre los ángulos

Bragg (2θ) de 5 a 90° . La preparación de las muestras se realizó mediante la técnica de polvos y consistió en depositar una determinada cantidad de muestra en un porta objetos de vidrio cuidando que el espesor sea homogéneo.

El tamaño promedio de partícula se determinó usando la ecuación de Scherrer^[224]:

$$D = \frac{K}{\Delta \theta \cos \theta}$$

donde, K es el coeficiente de forma para el punto de red recíproco (para este estudio, usamos $K=0.9$), $\Delta \theta$ es el FWHM (Full Width at Half Maximum) de los picos NiO(111) y NiO(200) y θ el ángulo Bragg.

El parámetro $\Delta \theta$ se corrigió para la amplitud instrumental usando la siguiente ecuación:

$$\Delta \theta = \Delta \theta_{\text{instrumental}} + \Delta \theta_{\text{sample}}$$

Donde, $\Delta \theta_{\text{sample}}$ es la amplitud medida y $\Delta \theta_{\text{instrumental}}$ es la amplitud debido al instrumento. En este trabajo nosotros consideramos los picos de difracción con un perfil gaussiano. $\Delta \theta_{\text{instrumental}}$ fue obtenido con el estándar LaB₆ (SRM660-National Institute of Standard Technology) usando la ecuación Canglioti^[225].

$$\Delta \theta_{\text{instrumental}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\Delta \theta_{\text{LaB}_6}^2 + \Delta \theta_{\text{NiO}}^2}$$

donde, $\Delta \theta_{\text{LaB}_6}$ y $\Delta \theta_{\text{NiO}}$ son parámetros obtenidos del refinamiento de Rietveld.

El parámetro de red (" a_0 ", distancia entre los centros de poros adyacentes) del NiO con estructura cúbica, en los catalizadores fue determinado con la siguiente ecuación:

$$a_0 = \frac{4}{\sqrt{3}} \sin \theta$$

donde, d_{hkl} es la distancia interplanar (distancia entre 2 planos de átomos paralelos adyacentes) y hkl son los índices de Miller que para el caso del NiO se considero el plano cristalino más intenso (200)

3.2.2 Área superficial específica

El método más conocido para la determinación del área superficial en materiales sólidos se basa en la adsorción física de un gas en la superficie de un sólido. Aunque el área medida de esta forma puede no ser la efectiva para la catálisis, su determinación es importante ya que el número de centros activos es, en general proporcional a la extensión de su superficie, además, la efectividad de la superficie interior de una partícula depende del volumen y del tamaño de los espacios vacíos.

a) Adsorción e Isotermas de adsorción

La adsorción de un gas a un sólido es el resultado de las fuerzas de atracción entre las moléculas individuales del gas y los átomos o iones que constituyen el sólido; su extensión depende de la masa, m , de la muestra sólida, la temperatura y presión de vapor, P , así como de la naturaleza del sólido y el gas. La cantidad de gas adsorbido es principalmente expresado como la masa de gas (usualmente g) o el volumen de gas reducido a STP (temperatura y presión estándar)^[222].

La forma de la isoterma depende de la textura porosa del sólido, acorde a la clasificación de la IUPAC, existen 6 tipos de isotermas, pero sólo 4 son usualmente reportadas en la caracterización de catalizadores ^[226,227,228] (Figura 12).

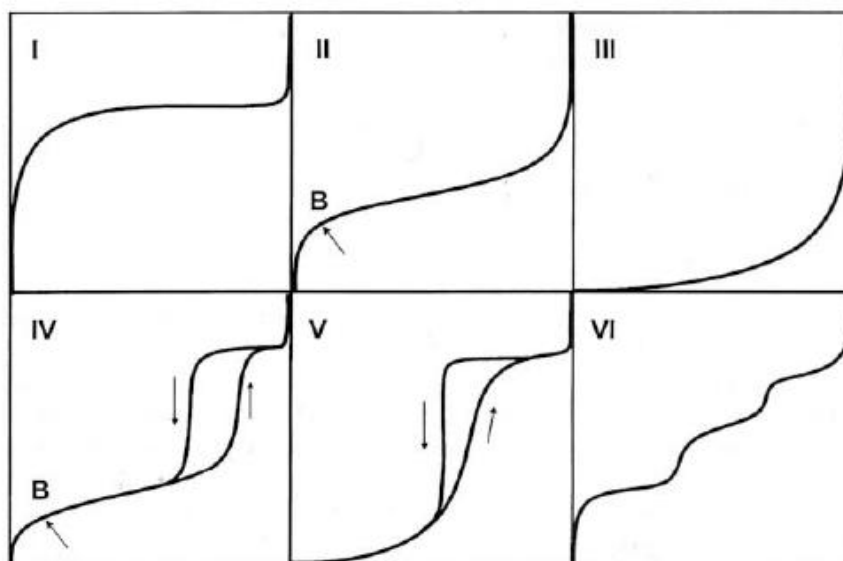


Figura 12. Clasificación de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC

La isoterma tipo I, es típica de adsorbentes microporosos, posee una meseta casi horizontal a lo largo de un amplio intervalo de presiones relativas; conforme la presión se aproxima a la presión de saturación ($P/P_0 = 1$), la isoterma puede continuar con la forma horizontal o bien sufrir una desviación [222], por ejemplo, en zeolitas y en carbón activado. La isoterma II es la curva normalmente obtenida con adsorbentes no porosos. En este caso, la naturaleza del proceso se asocia con una adsorción monocapa – multicapa, utilizando el punto B para indicar la etapa en la cual termina la monocapa y comienza la adsorción en multicapas. Las isothermas tipo III y tipo V son características de interacciones gas – sólido débiles y son menos comunes que los otros tipos de isothermas. La isoterma III es indicativa de un sólido no poroso, en tanto que la V revela la presencia de porosidad [229]. La isoterma tipo IV es generalmente encontrada en los catalizadores heterogéneos. Para esta isoterma, la parte inicial se le atribuye a una adsorción multicapa, ya que sigue la misma trayectoria que la parte correspondiente a la isoterma tipo II obtenida para el sólido en su forma no porosa mientras la histeresis usualmente se asocia a una condensación capilar, es decir, el espacio que queda después de la adsorción en multicapas se llena de condensado separado de la fase gas por un menisco. Finalmente, la isoterma VI en la cual la forma de los escalones depende del sistema y la temperatura, representa la adsorción en multicapas sobre una superficie uniforme no porosa. Un buen ejemplo de esta

isoterma es encontrado en la adsorción de criptón a 90 K en carbón negro grafitizado a 2700°C. Este tipo de isoterma es solo de interés teórico.

La desorción del adsorbato forma ciclos de histéresis, esto debido a la forma del poro, y de acuerdo con la clasificación de la IUPAC existen cuatro tipos de ciclos de histéresis (Figura 13):

1. Histéresis tipo H1 y H2. Estos dos tipos de histéresis son característicos de sólidos consistentes de partículas entrecruzadas por canales cilíndricos hechos por aglomerados (consolidados) ó aglomerados (no consolidados) de partículas esferoidales. En ambos casos los poros pueden tener tamaño y forma uniforme (tipo H1) ó no uniforme (tipo H2). El ciclo de histéresis es usualmente atribuido al diferente tamaño de la boca y cuerpo del poro, o a comportamientos diferentes en la adsorción y desorción en la cercanía de los poros con forma cilíndrica.
2. Histéresis tipo H3 y H4. Estos ciclos de histéresis son usualmente encontrados en sólidos consistentes de agregados o aglomerados de partículas formando poros en forma de laminas con tamaño y forma de poro uniforme (tipo H4) ó no uniforme (tipo H3).

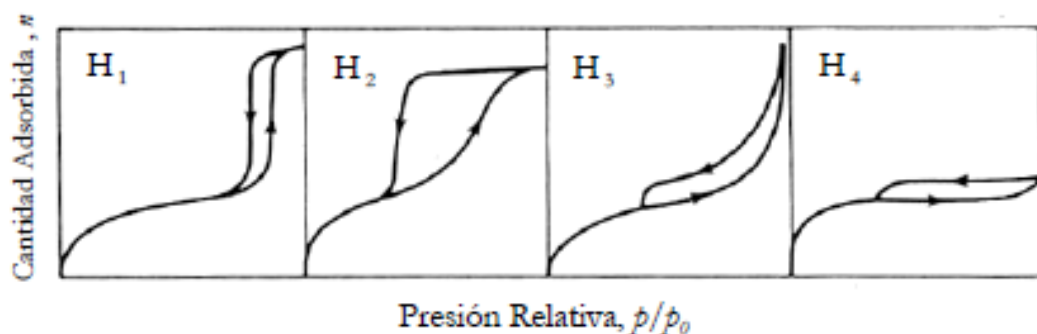


Figura 13. Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según clasificación de la IUPAC.

b) *El modelo Brunauer , Emmet y Teller (modelo BET)*

El modelo BET se basa en el tratamiento dado por Langmuir, el cual asume las siguientes suposiciones^[222]:

- Todos los sitios adsorbidos, son energéticamente equivalentes.

- La superficie del adsorbente es delgada.
- No existe interacción mutua entre las moléculas adsorbidas.
- Las moléculas adsorbidas o átomos son localizados (adsorción inmóvil)
- El grado de adsorción es inferior a una capa monomolecular completa en la superficie.

También se postuló un estado de equilibrio dinámico donde la velocidad a la cual las moléculas llegan de la fase gas y se condensan sobre los sitios vacíos es igual a la velocidad a la cual las moléculas se evaporan de los sitios ocupados^[230].

A partir de esas suposiciones Langmuir desarrollo una isoterma cuya ecuación está dada por ^[223]:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{K(P/P_o)}{1 + K(P/P_o)}$$

donde:

n = número de moles adsorbidos en un gramo de sólido

n_m = capacidad de la monocapa

K = constante empírica

P/P_o = presión relativa del gas

Langmuir también consideró que el mecanismo de evaporación – condensación podía aplicarse a la segunda y posteriores capas moleculares, no obstante, la ecuación que derivó para la isoterma fue compleja y poco usada. Adoptando el mecanismo de Langmuir pero introduciendo varias simplificaciones, Branauer, Emmet y Teller en 1938 ^[231] obtuvieron la siguiente expresión para la absorción en multicapas:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c(p/p_o)}{(1 - p/p_o) \left[1 + (c-1)(p/p_o) \right]}$$

a menudo es llamada ecuación BET ^[232]. En esta ecuación, el parámetro c es una constante característica para cada temperatura y cada sistema gas - sólido, además está relacionada con la entalpía (calor) de adsorción de la primera capa adsorbida.

Una vez que se tiene la capacidad de la monocapa se puede calcular el área específica mediante la expresión^[222]:

$$A = n_m a_m L$$

donde a_m es el área promedio ocupada por una molécula de adsorbato, L es el número de Avogadro y n_m es la capacidad de la monocapa expresada en moles de adsorbato por gramo de adsorbente. En la práctica, la aplicación del método BET para la determinación del área superficial específica es recomendable cuando se parte ya sea de la isoterma tipo II o tipo IV cuidando que la gráfica de la ecuación sea lineal para la región de la isoterma que contiene el punto B y que el valor de c no sea muy alto.

Las isothermas de adsorción de nitrógeno a -196°C , proporcionan información sobre el área superficial, el volumen, y la distribución del tamaño de poro en los materiales. Estas fueron adquiridas usando un aparato Micromeritics ASAP – 2000. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas en un sistema de vacío, a una presión residual de 1,33 Pa durante 24h a 140°C . Las áreas BET fueron determinadas de las isothermas de adsorción ($0,05 < P/P_0 < 0,27$), tomando $0,164 \text{ nm}^2$ como la sección transversal de una molécula adsorbida de N_2 a -196°C .

3.2.3 Análisis Químico por ICP-AES

La espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) es un tipo de espectroscopia atómica óptica que se basa en la medición de la radiación emitida por los átomos que han sido excitados mediante una fuente de energía a alta temperatura. A temperatura ambiente, esencialmente todos los átomos de una muestra se encuentran en el estado fundamental. La excitación de un electrón externo de un átomo en el estado fundamental se puede conseguir por el calor de una llama, un plasma, una

chispa eléctrica o un arco eléctrico. En este caso se ha utilizado un instrumento con una fuente de plasma de argón obtenida por acoplamiento inductivo (ICP). El tiempo de vida de un electrón en un estado excitado es breve, y su regreso al estado fundamental va acompañado de la emisión de un fotón de radiación^[223].

Los espectros que se obtienen en un análisis de espectroscopia de emisión atómica están compuestos por líneas o picos definidos por las longitudes de onda características de las radiaciones electromagnéticas (dentro del intervalo ultravioleta-visible) emitidas por los átomos elementales excitados (en estado gaseoso), y son útiles para el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en una muestra, ya que son el resultado de transiciones electrónicas específicas de cada elemento.

La espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo se usa principalmente para el análisis de muestras disueltas o en suspensión en disolventes acuosos u orgánicos. En nuestro caso las muestras que se analizan son sólidas, y por lo tanto, el primer paso consiste en pesar una cantidad de muestra (alrededor de 30 mg) y disolverla en medio ácido (generalmente una mezcla de HCl y HF concentrados), calentando si es necesario. Una fracción de la disolución problema se introduce en el equipo mediante un nebulizador, y las gotitas finamente divididas resultantes son arrastradas por una corriente de Ar e introducidas en el plasma (alcanzando temperaturas de hasta 10000 K) donde la muestra se atomiza, y los átomos e iones elementales en estado gaseoso resultantes son excitados a niveles de energía superiores, que rápidamente vuelven a su estado fundamental emitiendo un espectro de radiaciones electromagnéticas en la zona UV-vis. La radiación emitida pasa por un selector de onda (monocromador) y llega a un detector fotoeléctrico donde la energía radiante es amplificada y convertida en señal eléctrica que es procesada y finalmente visualizada en forma de pico en un espectro.

La composición química de los sólidos obtenidos se determinó por Espectroscopia de Emisión Atómica usando como fuente de radiación un

plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) utilizando un aparato Perkin-Elmer Optima 3300 DV, el cual tiene un detector UV en un intervalo de longitud de onda de 165 - 403 nm y uno visible de 404 a 782 nm. En las muestras se determinaron contenidos elementales de los componentes de las muestras, para ello se disgregaron con mezclas de ácidos de HCl, HNO₃ y HF en un horno microondas Milestone MLS 1200 MEGA con potencia máxima de 650W.

3.2.4 Quimisorción de amoníaco

Los experimentos de quimisorción de amoníaco se han realizado usando un Micromeritics ASAP-2000. Los catalizadores (200 mg) fueron pretratados a 250 °C por 0.5 h con flujo de He, para remover el agua y otras impurezas de la superficie del catalizador y entonces se bajo la temperatura a 100 °C manteniendo en flujo de He. Posteriormente, los catalizadores pretratados fueron expuestos a 5%NH₃/He por 30 min, posteriormente, se cambio el gas sonda por flujo de He por 1 h a la misma temperatura , para remover las especies de amoníaco fisisorbidas en la superficie. Finalmente, se desorbieron las especies adsorbidas previamente aumentando la presión. La acidez total fue determinada de la diferencia entre las isotermas de adsorción y desorción (Figura 14).

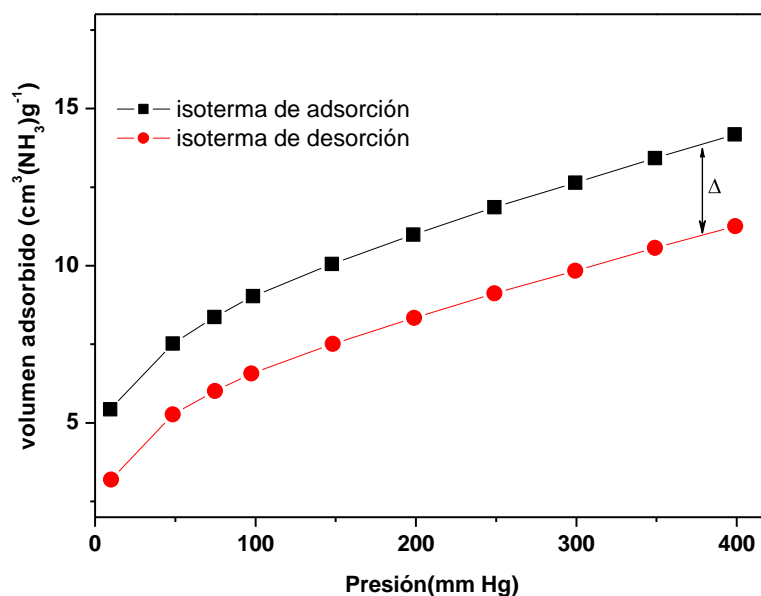


Figura 14. Isotherma de adsorción y desorción de amoníaco en catalizadores sólidos.

3.2.5 Técnicas de microscopía

La resolución de un microscopio está limitada por la longitud de onda que emplea al irradiar la muestra para su visualización. En el caso de un microscopio óptico, donde se emplea luz del visible (400-700 nm), el límite de resolución está alrededor de 550 nm aproximadamente. El uso de haces de electrones acelerados permite obtener longitudes de onda menores con las que irradiar, reduciendo así los límites de resolución y aumentando la resolución máxima que se puede alcanzar teóricamente.

La Microscopía Electrónica de Barrido de efecto campo (FE-SEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM) son técnicas que permiten obtener información estructural a nivel micro y nanométrico^[233,234,235].

3.2.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido de emisión de campo (FE-SEM)

Una de las maneras más simples de obtener información sobre un sistema es la microscopía. La generación de una imagen de la superficie en una microscopía electrónica de barrido (SEM) se basa en el mecanismo que, en líneas generales, es idéntico al de una microscopía óptica. Para aumentar la resolución de un microscopio óptico es necesario reducir la longitud de onda de la radiación incidente, pero aun empleando luz ultravioleta la magnificación es $< 10^3$. En una SEM, en cambio, se “ilumina” la superficie que se desea observar con un haz de electrones, en condiciones de alto vacío (10^{-5} torr). Por lo tanto, las muestras tienen que ser preparadas cuidadosamente para soportar el vacío dentro del microscopio. Así, se pueden obtener magnificaciones de 10^5 , y acelerando los electrones con potenciales del orden de 10^6 V, se logra incrementar hasta 10^7 , hasta que la longitud de onda de los electrones pueda reducirse al orden de angstrom. El SEM tiene una profundidad de campo elevado, que permite que una cantidad elevada de muestra este en foco; de esta manera, el SEM produce imágenes de 3 dimensiones muy detalladas en ampliaciones mucho más elevadas que las posibles con un microscopio óptico convencional.

La microscopía electrónica de barrido consiste en irradiar la superficie de una muestra con un haz de electrones acelerados bajo una diferencia de potencial (dentro del rango 2-50 kV). Este haz de electrones focalizado es muy fino y barre la superficie de la muestra en sucesivas líneas rectas hasta cubrir la totalidad del área focalizada. Cuando esto ocurre son dos los procesos fundamentales que pueden tener lugar y en los que se basa la microscopía electrónica de barrido para la obtención de imágenes:

Los electrones del haz incidente interactúan con los núcleos de los átomos de la muestra, siendo retrodispersados por estos núcleos. El número de electrones retrodispersados dependerá del tipo de núcleo con el que interactúan, permitiendo así obtener información sobre la composición elemental del material, mediante imágenes en las que se combinan escalas de grises donde las zonas más claras corresponden a la presencia de elementos más pesados, y las zonas oscuras a elementos más ligeros. Los electrones retrodispersados pierden muy poca energía en la interacción con el núcleo, lo

que les permite poder alcanzar la superficie desde zonas profundas del material.

Tanto los electrones incidentes como los electrones retrodispersados pueden interaccionar con los electrones que forman parte de los orbitales externos de los átomos de la muestra y expulsarlos, generando lo que se conoce como haces de electrones secundarios, que salen en todas direcciones y permiten obtener información sobre la morfología y la superficie de la muestra bajo estudio, ya que poseen una energía muy baja y sólo pueden alcanzar la lente aquellos que estén próximos a la superficie del material.

Como consecuencia de la interacción con la muestra, junto con los electrones reflejados y secundarios, también se produce la emisión de rayos X. Esta emisión nos permite conocer la composición del material con una precisión aproximada del 1% en la composición atómica, siendo el tamaño de la zona estudiada de $1\ \mu\text{m}^2$. EDX o EDS (*Energy Dispersion Spectroscopy*, espectroscopia por dispersión de energías), consiste en el análisis de la energía del fotón de rayos X. La energía de los fotones se determina a partir de la ionización que éstos producen al incidir sobre un monocristal semiconductor. En general, la realización del análisis cuantitativo de la composición de la muestra requiere, además, la aplicación de una serie de correcciones debidas a los efectos del número atómico, absorción y fluorescencia de rayos X, entre otros, así como la utilización de patrones de elementos puros o de composición conocida. La resolución del equipo viene determinada por la energía del haz, así como por su grado de enfoque.

Para la realización de este trabajo se ha utilizado un SEM con emisión de campo (EF-SEM) en el que la emisión se produce colocando el filamento en un gradiente de potencial eléctrico, de forma que se pueden conseguir imágenes más claras, menos distorsionadas eléctricamente y con una mejor resolución.

La caracterización microestructural de las diferentes muestras se ha realizado con un Microscopio Electrónico de Emisión de Campo *Hitachi, S-4700*

FESEM con una resolución de 1.5 nm a 15 kV, que permite la variación en el voltaje de aceleración de 0.5 a 30 kV. El voltaje de trabajo empleado fue de 20 kV. Las muestras fueron metalizadas mediante sputtering con una capa conductora de oro de un espesor menor o igual a 100 Å para conseguir una superficie conductora (equipo EMSCOPE a vacío).

3.2.5.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM; Transmission Electron Microscopy) ^[236], permite obtener imágenes de alta resolución a partir del análisis de electrones de alta energía que atraviesan la muestra. Ésta deberá ser lo suficientemente delgada como para ser transparente a los electrones, por lo que requiere una preparación especial a fin de conseguir un espesor máximo aproximado de unos miles de angstroms. Una de las principales ventajas de esta técnica de microscopía consiste en la posibilidad de obtener información del espacio real, mediante las imágenes generadas por los electrones transmitidos, a la vez que permite el estudio en el espacio recíproco, a partir de la difracción de electrones. Una variación de esta técnica consiste en la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM; High Resolution TEM). En este caso la imagen se genera mediante la interferencia de más de un haz difractado, de manera que aparece un contraste de fase con el que poder analizar la muestra con una resolución estructural por debajo de 0.2 nm. Su combinación con el análisis por energías dispersivas de rayos X (EDX) complementa la caracterización tanto microestructural como química de las muestras.

El uso del TEM nos puede dar información sobre morfología y tamaños de cristal, y también permite estudiar al detalle la estructura de los mismos, como la orientación del cristal, intercrecimientos o defectos cristalinos, e incluso, si se dan las condiciones adecuadas, se puede observar hasta la disposición de los átomos mediante el uso combinado de HRTEM y análisis de imagen por Transformada de Fourier rápida (FFT).

La preparación de las muestras para ser estudiadas por TEM ó HRTEM se realizó mediante el siguiente procedimiento: se prepara una suspensión con una pequeña porción del sólido en polvo (previamente deshidratado y molturado en mortero de ágata) en etanol puro y se somete a un tratamiento de ultrasonidos (2 minutos, aproximadamente), con el fin de disgregar la muestra. Posteriormente, la muestra disgregada (2-4 gotas) se deposita, con la ayuda de una pipeta Pasteur, sobre una malla de cobre (de 300 rejillas) recubierta por una capa de carbono (sin agujerear, para TEM; agujereada, para HRTEM), y se evapora el disolvente, preferiblemente a vacío. Una vez la muestra está fijada y seca sobre la malla de cobre, ésta se deposita en el portamuestras y se introduce en la cámara de vacío del microscopio de TEM ó HRTEM.

Para el presente estudio, las imágenes de microscopía electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM) y microscopía electrónica de transmisión de dispersión de campo (HAAF-STEM) se obtuvieron con un microscopio electrónico JEOL-2010F con capacidad para operar hasta 200 kV, equipado con un sistema de microanálisis (Oxford INCA Energy TEM 200 EDX), este se encuentra ubicado en el Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica de la Universidad de Cádiz. La resolución espacial a condiciones Scherzer en modo HRTEM fue de 0.19nm, mientras los estudios HAAF-STEM se obtuvieron usando una sonda electrónica de 0.7 nm de diámetro y una cámara de difracción de 10 cm de longitud.

La preparación de las muestras se llevo a cabo preparando una suspensión con una cantidad pequeña de sólido (previamente deshidratado) en etanol absoluto. Esta suspensión fue sometida posteriormente a un tratamiento por ultrasonido (20 min aprox.), con el fin de disgregar la muestra. Posteriormente, se colocan unas gotas (2-4) de esta suspensión sobre una malla de cobre (de 300 rejillas) recubierta por una capa de carbono. Una vez seca la malla con la muestra depositada, esta se coloca en el portamuestra y se introduce en la cámara de vacío del microscopio HRTEM. El tratamiento de las imágenes se realizó utilizando el programa Gatan microscopy (Gatan Inc.) y se analizaron las imágenes con Transformada de Fourier rápida (FFT), las

distancias interplanares se determinaron midiendo los puntos en la imagen FFT y fueron comparadas con las obtenidas en los análisis de difracción de Rayos-X.

3.2.6 Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada es una técnica extremadamente sensible que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con un flujo de hidrógeno. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de H_2 sobre la muestra en condiciones de temperatura programada.

En el presente trabajo el instrumento utilizado para llevar a cabo estos experimentos es una termobalanza que nos permite obtener en función del tiempo o de la temperatura las variaciones de peso que sufre la muestra durante el proceso de reducción.

A partir del termograma se pueden identificar las diferentes etapas que tienen lugar durante la reducción y se puede determinar el grado de reducción α en función del tiempo para varias temperaturas.

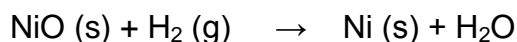
El grado de reducción se define como:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f}$$

donde, W_0 es el peso inicial de muestra antes de reducirse, W_t es el peso de muestra a una temperatura t determinada y W_f es el peso final de la muestra después de la reducción.

La reducción a temperatura programada es una técnica interesante cuando los tipos de materiales a caracterizar son óxidos que se quieren reducir para obtener el correspondiente metal, que es la fase activa de un catalizador. Esta técnica nos permite conocer el grado de reducción en el catalizador, así como nos aportará información sobre las propiedades superficiales y reducibilidad del precursor catalítico.

El proceso de reducción del NiO se produce según la siguiente reacción:



Las pruebas de reducción a temperatura programa (TPR) se han realizado en un equipo de la marca METTLER-TOLEDO y modelo TGA/SDTA 851 equipado con un detector de masas PFEIFFER THERMOSTAR. Los principales fragmentos (m/z) registrados fueron $\text{H}_2=2$, $\text{H}_2\text{O}=18$ y $\text{N}_2=28$. El catalizador (aprox. 100mg) se introduce en una cubeta de cuarzo y pretratado en flujo de N_2 (20 ml/min) a 450 °C por 0.5 h, seguido por enfriamiento a temperatura ambiente. Posteriormente, la reducción se efectuó mediante una mezcla estándar de hidrógeno y un gas inerte ($10\%\text{H}_2/\text{N}_2$) manteniendo el flujo de gas constante a 50 mlmin.⁻¹, y una rampa de temperatura de 10 °Cmin⁻¹ hasta alcanzar los 950 °C. Simultáneamente se registran las masas con un detector de masas de los principales fragmentos.

3.2.7 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos – X (XPS)

La Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS - X-Ray Photoelectron Spectroscopy ó ESCA - Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico) fue desarrollada a mediados de la década de los 60's a 70's por Kai M. Siegbahn, razón por la cual le fue otorgado en 1981, el Premio Nobel de física. El fenómeno se basa en el efecto fotoeléctrico descrito inicialmente por Einstein en 1905, quien uso el concepto de fotón para describir la eyección de electrones por una superficie cuando fotones inciden sobre esta. Para que esto ocurra, se hace incidir sobre la muestra un haz monocromático de rayos – X (típicamente la línea MgK_α (1253.6 eV) ó AlK_α (1486.6 eV) o la línea Ti_α (2040 eV)), que provocan la emisión de electrones de alguna de las capas internas con energías cinéticas que son características de los átomos presentes en la muestra (Figura 15). Los electrones de una capa superficial de unos 20-25 Å tienen una alta probabilidad de escapar sin perder energía en

procesos de dispersión inelástica. La distribución de estos electrones no dispersados en función de sus energía cinéticas en el vacío constituye el espectro de fotoelectrones. En forma aproximada, esta energía cinética característica de los electrones es:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s$$

donde, $h\nu$ es la energía del fotón, BE es la energía de enlace del orbital atómico del cual los electrones son originados, y ϕ_s es la función de trabajo del espectrómetro típicamente < 2 eV y frecuentemente es ignorado.

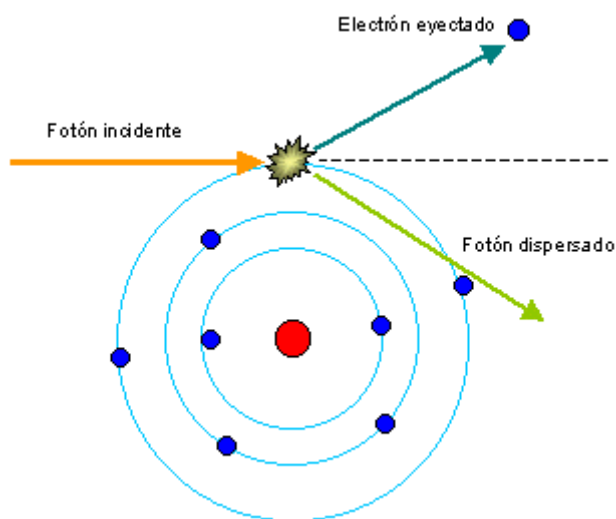


Figura 15. Efecto fotoeléctrico

Esta técnica es altamente específica debido al bajo número de fotoelectrones que son excitados. La energía de los fotoelectrones que escapan de la muestra se determina empleando un Analizador Concéntrico Hemisférico, ACH (Concentric Hemispherical Analyzer, CHA), el cual produce un espectro constituido por una serie de picos correspondientes a la energía de los fotoelectrones. La energía de enlace, determinada por la posición de cada pico, es característica de cada elemento. El espectro de fotoelectrones exhibe un pico correspondiente a cada nivel. Existe una relación directa entre las características de los electrones analizados y los elementos de los cuales provienen; de aquí que, el análisis por XPS permite identificar las especies

presentes con una sensibilidad del orden del 0.1 % en átomos, excepto para los elementos más livianos que son usualmente determinables sólo por encima de 1-10 % (La XPS puede determinar a todos los elementos excepto hidrógeno y helio). El área de los picos puede ser empleada para determinar la composición elemental de la muestra, dado que la forma de los picos y la energía puede ser ligeramente afectada por el entorno químico, este tipo de espectroscopia puede proporcionar información acerca de los tipos de enlace de cada elemento. También puede obtenerse información sobre los estados de oxidación ya que la energía que liga al electrón a un determinado orbital se ve afectada por su entorno electrónico. Así, como dicha energía depende del estado de oxidación del átomo en el sólido, los picos del espectro que corresponden a un determinado elemento sufren un desplazamiento hacia valores de energías mayores a medida que la carga del ión es más positiva.

Debido a que cada elemento tiene un único conjunto de energías de enlace (binding energy). La espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X es una técnica que se utiliza para determinar la concentración de elementos en la superficie. La variación en las energías elementales de enlace (el cambio químico) surge de diferencias en el potencial químico y la polarizabilidad de los compuestos. Estos cambios químicos son usados para identificar el estado químico de los materiales siendo analizados.

La energía de enlace es considerada como la diferencia de energía entre el estado inicial y el estado final después de que el electrón abandona el átomo. Debido a que hay una gran variedad de posibles estados finales de los iones de cada tipo de átomo hay una correspondiente variedad de energías cinéticas de los electrones emitidos.

La relación atómica superficial se calculó normalizando las áreas relativas de los picos espectrales usando factores de sensibilidad atómica derivados de materiales estándares, usando la siguiente ecuación^[237]:

$$C_x = (I_x / S_x) / (\sum_{\alpha} I_{\alpha} / S_{\alpha})$$

donde C_x es la concentración en porcentaje del átomo x , I es la intensidad del pico (altura o área) y S es el factor de sensibilidad atómica derivado de materiales estándares. Usando el área del pico mejora la exactitud de la medida compensado por los diferentes estados electrónicos y su consecutivo cambio en energía.

Esta técnica de caracterización superficial es de carácter no destructivo y permite obtener información, tanto cualitativa como cuantitativa, de las especies químicas presentes en la superficie con una capacidad de penetración de hasta 6 nm.

Los espectros XPS en los catalizadores fueron obtenidos usando un aparato VG Escalab 200R con un analizador concéntrico hemisférico y una fuente de emisión de Rayos – X de Mg de doble ánodo ($K_{\alpha} = 1254.6$ eV, $1\text{eV} = 1.6302 \times 10^{-19}$ J) a 12 KV y 10 mA y una presión de trabajo en la cámara de análisis inferior a 6.7×10^{-7} Pa. Para corregir los corrimientos de las energías de enlace debido a cargas electrostática se utilizó como referencia el pico de C1s (284.6 eV). El área de los picos fueron determinadas una vez que los espectros han sido suavizados y se les ha restado la línea base. El tratamiento de los datos se llevó a cabo usando el programa XPSPEAK 4.0, de modo que los espectros fueron resueltos en varias componentes ajustando la curva experimental con una mezcla de curvas Gaussianas y Lorentzianas (90/10).

3.2.8 Espectroscopia Raman ^[223,238]

El físico hindú, C. V. Raman, descubrió en 1928 que la longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere de la del haz incidente y, además, que los desplazamientos de longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión. En general, la espectroscopia Raman puede ser complementaria a la espectroscopia IR, ya que nos da también información sobre los niveles de energía vibracional y rotacional de una molécula.

Cuando una radiación de frecuencia ν_i incide sobre una molécula ó sólido, ésta pasa de uno de sus estados vibracionales fundamentales a otro superior o excitado, pero inmediatamente se relaja y pasa a un estado de energía inferior emitiendo un fotón, que llamaremos fotón dispersado, de frecuencia ν_d . Si la molécula vuelve al mismo estado vibracional anterior a la colisión, el fotón dispersado tendrá la misma energía que el fotón incidente (llamado a este efecto dispersión Rayleigh). Pero también existe la probabilidad (más pequeña) de que la molécula vuelva a un estado vibracional diferente del de partida, emitiendo un fotón de menor energía que el incidente si pasa a un estado de menor energía superior al de partida (dispersión de Stokes), o emitiendo un fotón de mayor frecuencia que el incidente, si pasa a un estado de menor energía inferior al de partida (dispersión anti-Stokes). En el primer caso se dice que la molécula ha ganado energía (ΔE_m es positivo), mientras que en el último caso la ha perdido (ΔE_m es negativo)(Figura 16).

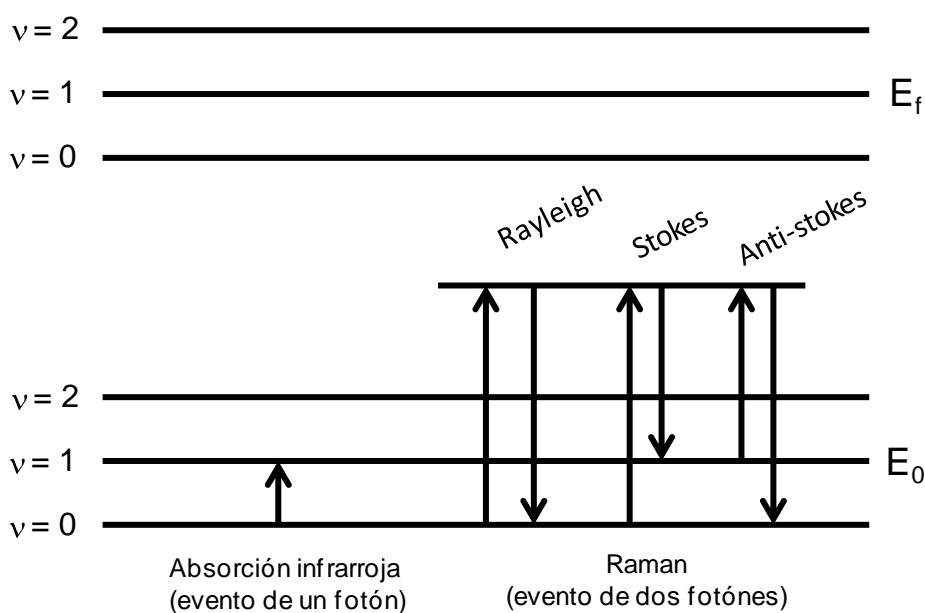


Figura 16. Efecto Raman

Para analizar la naturaleza de las especies superficiales en los catalizadores, se realizaron los análisis por la técnica de espectroscopia Raman usando un aparato Renishaw 1000 equipado con un detector CCD (-73 °C) y un filtro holográfico súper-Notch. El filtro holográfico elimina la dispersión elástica sin afectar la intensidad la señal-ruido. Las muestras se excitaron con la línea de Ar de 514 nm (láser verde); la resolución espectral usado fue de

3cm^{-1} y la adquisición de los espectros fue de 10 acumulaciones en 30 s. Los espectros fueron obtenidos bajo condiciones deshidratadas ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$) usando una celda Linkam TS-1500 para tratamientos *in-situ*.

3.2.8.1 Espectroscopia Raman *in situ*

Para obtener los estudios *in situ* se utilizó una celda modelo Linkam TS-1500 (Figura 17) que permite realizar tratamientos bajo flujo de gas (Aire, H_2 , N_2 , etc.) hasta temperaturas de $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$. La obtención de los espectros en condiciones hidratadas se realizó a temperatura ambiente con aire sintético saturado con agua.

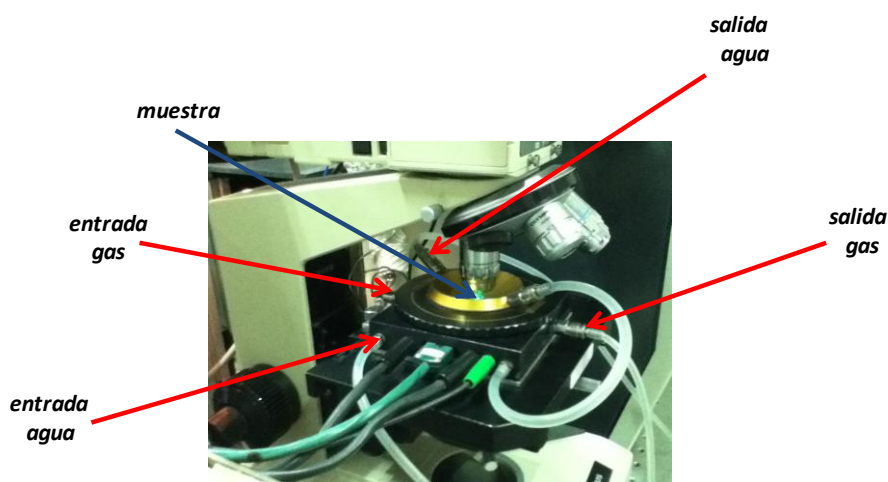


Figura 17. Celda Linkam TS-1500 incidiendo el laser verde ($\lambda=514\text{ nm}$)

3.2.9 Espectrofotometría UV-vis de reflectancia difusa (Uv-vis DRS)

La espectroscopia de absorción UV-visible es una técnica que tiene una gran aplicación en la identificación y determinación de una enorme cantidad de especies inorgánicas y orgánicas.

La absorción de radiación ultravioleta o visible resulta, generalmente, de la excitación de los electrones de enlace; debido a esto, la longitud de onda de los picos de absorción se puede correlacionar con los tipos de enlaces existentes en la especie que se estudia. Por lo tanto, la espectroscopia de

absorción UV-visible resulta una herramienta valiosa para la identificación de grupos funcionales en una molécula ó sólido^[239].

Una molécula tiene diferentes estados de energía. El más bajo es llamado estado fundamental y para llegar de éste a uno más alto, la molécula deberá recibir una cantidad de energía exactamente igual a la diferencia de energía entre estos dos estados. La radiación electromagnética es una fuente de energía. Esta puede ser observada como una onda o también como un flujo de partículas llamadas fotones. La radiación UV-visible comprende en el rango de 100 a ~ 800 nm.

La intensidad de la luz que llega a través de la muestra (P) es medida y comparada con la intensidad de la luz de la fuente (P₀). La relación entre estas es la transmitancia (T):

$$T = P / P_0$$

Mientras, la absorbancia (A) es definida como:

$$A = \log(P_0 / P) = -\log_{10} T$$

Los espectros se han registrado y presentado en forma normalizada según la función *Kubelka-Munk*:

donde, R_∞ representa el valor de la reflectancia de la muestra a espesor infinito. En la práctica se utilizan muestras con un espesor de 5 mm, que es una cantidad suficiente en la región ultravioleta para garantizar la medida de R_∞ . Los valores de $F(R_\infty)$ no pueden considerarse de una forma absoluta, sino que deben considerarse en forma relativa y de forma comparativa ya que, efectivamente, le afectan los tratamientos previos, el grado de compactación o superficie específica de la muestra, además del contenido de la especie activa,

si bien para los sistemas soportados éstos se han mantenido prácticamente constantes.

Los espectros Uv-vis fueron realizados en un espectrofotómetro Avantes modelo AvaSpec2048-TEC equipado con una fibra óptica FCR-7xx200-2, un detector CCD (-30 °C) y una fuente de luz ultravioleta-visible (Uv-vis), AvaLight-DHS. Para cada uno de los espectros se usaron 11 acumulaciones de 50 ms. Se utilizó como patrón de referencia el BaSO₃ (HALON).

3.2.10 Espectroscopia XANES

La espectroscopia XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) se basa en el análisis del espectro de energías de rayos-X absorbidas por una muestra después de ser irradiada por una fuente de rayos-X intensa. Para un elemento (en una muestra dada), la absorción de los rayos-X disminuye cuando la energía de la radiación incidente aumenta. Pero esta disminución no es continua y existen saltos bruscos (discontinuidades) que se denominan bordes de absorción. Existen bordes de absorción de diferentes capas, p. ej., K, L, M ...

La espectroscopia XANES analiza la región de unos 100 eV aproximadamente, que abarca desde justo después del borde de absorción de una capa (aproximadamente unos 5 eV por encima del borde) hasta la zona EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Las espectroscopias XANES y EXAFS están estrechamente relacionadas, aunque tienen aplicaciones distintas.

Así, la espectroscopia EXAFS mide las variaciones de absorción en los bordes de absorción de los diferentes elementos, analizando la relación entre la intensidad incidente y la transmitida mientras va cambiando la energía de la radiación que incide sobre la muestra. Del análisis de dicha modulación de la absorción se puede obtener información sobre distancias de enlaces y entornos de coordinación (información estructural). En cambio, la espectroscopia XANES se emplea principalmente para el estudio de los estados de oxidación de los

diferentes elementos de una muestra. La espectroscopia XANES también se conoce con el acrónimo NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure). Ambas espectroscopias precisan de una fuente de radiación muy intensa que sólo se obtiene con un anillo sincrotrón. Es una técnica muy relacionada con el EXAFS (absorción) pero solo se analiza la zona de absorción justo después del borde y permite principalmente el estudio de los estados de oxidación de los diferentes elementos aunque no tiene gran utilidad para abarcar estudios estructurales. Es muy utilizado para la caracterización de los estados de oxidación de los metales de transición.

En la presente tesis la espectroscopia XANES se ha empleado para medir la absorción del borde-K del níquel, con el fin de determinar los estados de oxidación de este elemento en algunos de los catalizadores de esta tesis.

Los espectros del borde-K del níquel se midieron a temperatura ambiente en la línea BM-25A del sincrotrón ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) ubicado en Grenoble, Francia. Se utilizó un monocromador de Si (111), y los espectros se adquirieron en el rango de 8400-8300 eV, a una velocidad de paso de 1 eV/s. En todos los casos se hicieron, al menos, 3 barridos por espectro, y se usaron láminas de níquel, como medida de absorción de referencia.

La preparación de la muestra, antes de ser introducida en la celda de medida, consistió en obtener una pastilla autoconsistente del menor espesor posible, a partir de una cantidad adecuada (20-30 mg, aproximadamente) de la muestra en polvo (finamente dividida), y mediante el empleo de un troquel y de una prensa hidráulica.

3.3 Medidas de actividad catalítica

3.3.1 Estudios previos

De acuerdo con los conceptos de Langmuir, Hougen y Watson, la conversión de reactivos a productos en la superficie de un catalizador sólido transcurre a través de varias etapas (Figura 18):

1. Transporte de los reactivos del fluido global a la interfase fluido-sólido (superficie externa de la partícula catalítica).
2. Transporte de los reactivos en el interior de la partícula (si ésta es porosa).
3. Adsorción de los reactivos en puntos internos de la partícula catalítica.
4. Reacción química de los reactivos adsorbidos formando productos adsorbidos (reacción superficial).
5. Desorción de los productos adsorbidos.
6. Transporte de los productos de los puntos internos a la superficie externa de la partícula de catalizador.
7. Transporte de los productos de la interfase fluido-sólido a la corriente de fluido global.

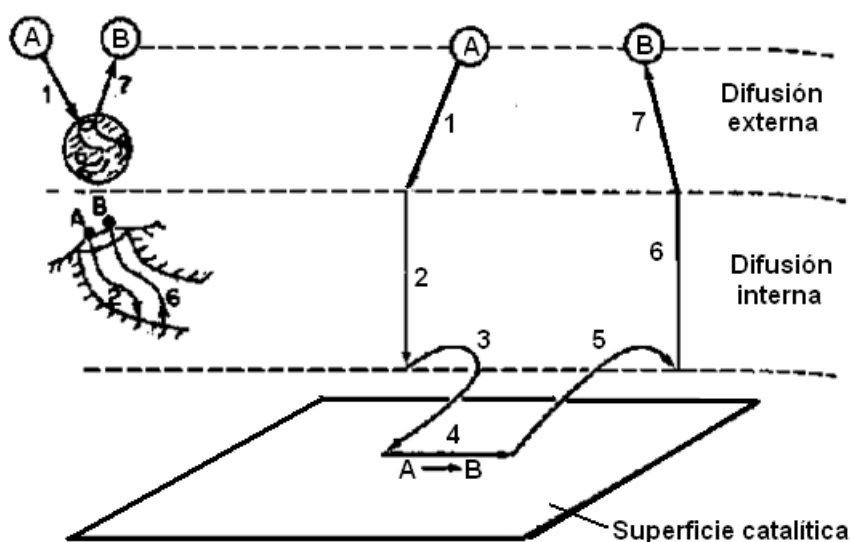


Figura 18. Pasos de una reacción catalítica heterogénea

De las anteriores etapas, el transporte de los reactivos y productos de la masa del fluido a la superficie del catalizador (etapa 1 y 7) se considera como difusión externa. Cuando alguna de estas dos etapas controla el sistema, el catalizador o bien no recibe la cantidad de reactante que potencialmente puede transformar o bien se encuentra saturado de un producto cuya difusión a la masa del fluido es excesivamente lenta. Para determinar las condiciones de operación donde los fenómenos de difusión externa no se vean afectados por

la dinámica del proceso global consiste en representar los datos de conversión frente al flujo de gas alimentado a tiempo de residencia constante. Por otra parte la difusión interna, se refiere a la difusión de los reactantes y productos a través de la estructura porosa del catalizador (etapa 2 y 6), la cual también podría de alguna manera controlar la velocidad global.

Las condiciones óptimas de ambas reacciones de oxidación y amonoxidación han sido obtenidas previamente en nuestro grupo, evaluando el efecto de la presión parcial de cada uno de los reactantes (etano, propano y amoniaco) manteniendo la presión de los otros reactantes constante. Asimismo, fueron previamente estudiados los fenómenos de difusión interna y externa^[240,241]. De acuerdo a los resultados obtenidos previamente, se observó que si trabajamos con flujos totales superiores a 30 milmin^{-1} para las reacciones de oxidación y 20 milmin^{-1} para las reacciones de amonoxidación y tamaños de partícula (d) en el rango de $0.125 < d < 0.250 \text{ mm}$, conseguimos que tanto la difusión externa como la interna no controlen la velocidad de reacción. Además, la composición óptima de la mezcla de reacción obtenida de los estudios previos, evaluando el efecto de la presión parcial de cada uno de los reactantes manteniendo la presión de los otros reactantes constante fueron: 9 % del alcano (etano ó propano), 18 % de O_2 y 73 % de He, en la reacción de oxidación^[241] y 9.8 % del alcano (etano ó propano), 25 % de O_2 , 8.6 % de NH_3 y 56.6 % de He, en la reacción de amonoxidación^[240]. Estas mismas condiciones fueron utilizadas en esta Tesis Doctoral para llevar a cabo las pruebas catalíticas en ambas reacciones.

3.3.2 Estudios de Micro-actividad

La Figura 19(a) muestra el sistema de reacción que se utilizó para llevar a cabo las medidas de actividad. El sistema de reacción trabaja a presión atmosférica y consta de cuatro líneas de gases controladas por reguladores de flujo másico de la marca Bronkhorst que se usan para alimentar los reactivos en fase gas (O_2 , NH_3 , C_xH_y , He). Posteriormente, la mezcla de los reactivos pasa a través de un precalentador que se encuentra a una

temperatura de 200 °C. La temperatura en la zona de precalentamiento de la mezcla es controlada con un termopar tipo K conectado a un regulador de la marca Toho modelo TTM-125, en esta zona hay un sensor de presión para controlar la presión de la mezcla, que detendría el flujo de gases en caso de un aumento de presión como consecuencia de una obstrucción en las líneas. Finalmente, la mezcla precalentada pasa a un reactor de cuarzo (Figura 19(b)), que consta de un tubo de 10 mm de diámetro externo y 8 mm de diámetro interno unido a un capilar de 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno. Dentro de éste se coloca una vaina de cuarzo de diámetro más pequeño que se introduce en la parte superior del reactor hasta que toca el lecho catalítico, dentro de este se coloca un termopar tipo K, para controlar la temperatura del horno.

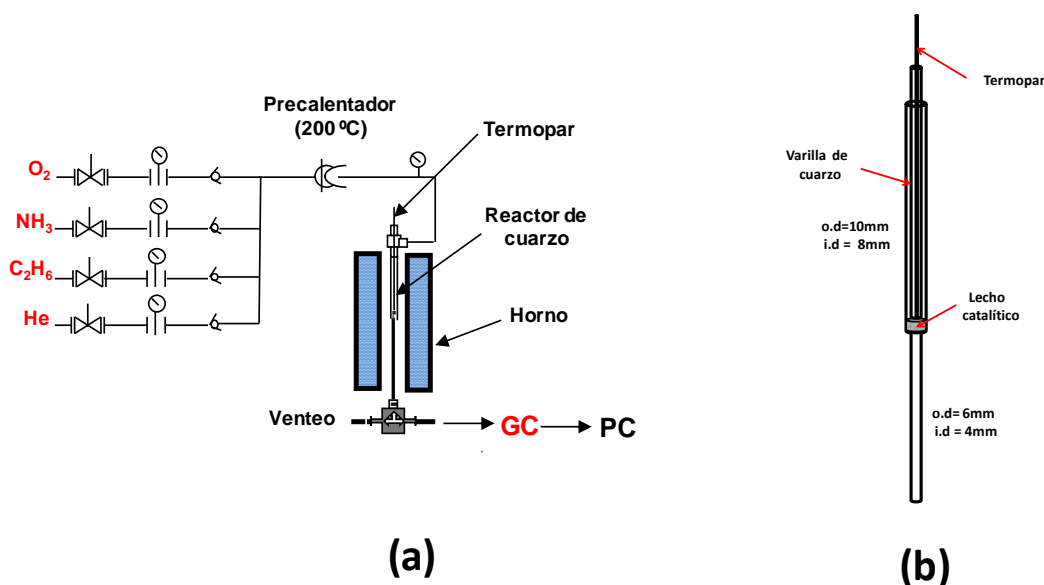


Figura 19. Sistema de reacción para las medidas de micro-actividad, (a) sistema de reacción y (b) reactor de lecho fijo.

Este reactor se ha diseñado para disminuir el volumen muerto antes y después del lecho catalítico, la disminución del volumen muerto antes, evita que ocurran reacciones en fase gas mientras la disminución del volumen muerto después evita la descomposición de los productos a la salida, de este modo los datos obtenidos son esencialmente catalíticos. El flujo total usado en las medidas catalíticas fue de 20 ml min^{-1} correspondiendo a una velocidad espacial (GHSV) de aproximadamente 3000 h^{-1} ; de este flujo el 25 %

corresponde a O₂, 9.8 % de alcano (etano y propano), 8.6 % de amoniaco y el resto helio para las reacciones de amonoxidación y 30 mlmin⁻¹ correspondiendo a una velocidad espacial (GHSV) de aproximadamente 4500 h⁻¹; de este flujo el 18 % corresponde a O₂, 9 % del alcano (etano ó propano), 8.6 % del amoniaco y el resto helio. En ambas reacciones se usaron 0.2 g de catalizador con un tamaño de partícula entre 0.125 – 0.250 mm. Las condiciones óptimas de reacción han sido obtenidas previamente en nuestro grupo, evaluando el efecto de la presión parcial de cada uno de los reactantes manteniendo la presión de los otros reactantes constante. Asimismo, fueron previamente estudiados los fenómenos de difusión interna y externa^[1]**Error! Marcador no definido.**

Los productos de la reacción fueron analizados en línea en un cromatógrafo de gases marca Varían, modelo CP 3800 equipado con un detector de ionización de flama (FID) para el análisis de etileno, etano, propano, propileno, acetonitrilo, acrilonitrilo, acroleína y metano y un detector de conductividad térmica (TCD) para el análisis de CO, CO₂, O₂, N₂, NO_x, H₂O. El cromatógrafo dispone de dos columnas. Un tamiz molecular 5A (2m de largo x 2mm de o.d., malla 45-60) para la separación de O₂, CO, CO₂, N₂ y H₂O y una columna Porapak Q (6m de largo x1/8" de o.d., malla 80/100) para la separación de los demás productos de la reacción. La calibración del cromatógrafo se realizó con el uso de patrones adecuados tanto para los gases como para los productos orgánicos. Para verificar el análisis, el balance de carbono se cálculo para cada uno de los experimentos. Las conversiones, selectividades y rendimientos fueron determinados de la siguiente manera [242,243].

Conversión de Propano (X):

$$X = \frac{\sum_i y_i n_i}{y_P n_P + \sum_i y_i n_i}$$

Selectividad de los productos $P_i (S_i)$:

$$S_i = \frac{y_i n_i}{\sum_i y_i n_i}$$

Rendimientos a productos $P_i (R_i)$:

$$R_i = \frac{S_i \cdot X}{100}$$

donde, y_i y y_p son los moles de productos que contienen carbono y del hidrocarburo (etano ó propano), respectivamente; n_i y n_p son el número de átomos de carbono en cada molécula de los productos P_i e hidrocarburo (etano ó propano), respectivamente.

3.3.3 Metodología Raman-GC *Operando* (condiciones verdaderas de reacción)

En la metodología Raman-*Operando*, el termino *Operando* viene del latín que significa “trabajando” u “operando”. Esta técnica combina la caracterización del material catalítico con medidas simultáneas de actividad/selectividad (por ejemplo, Espectrometría de Masas (MS) ó Cromatografía de gases (GC)). Los estudios *Operando* proveen información acerca de los estados dinámicos de los sitios catalíticamente activos y de los intermedios de la reacción durante la reacción catalítica, donde la estructura y actividad son determinadas simultáneamente.

Los estudios por metodología Raman-GC- *Operando* durante amonoxidación de etano fueron obtenidos durante reacción en una celda de reacción construida en nuestro laboratorio (Figura 20). El sistema está compuesto de tres partes principalmente; (1) Zona de calentamiento: fue construida colocando blocks metálicos formando una U, a los cuales en ambos

lados se le colocaron cartuchos de calentamiento resistentes a elevadas temperaturas ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$); (2) Sistema de reacción: Está compuesto de un reactor de cuarzo de lecho fijo (*celda de reacción*) dentro del cual se coloca una varilla de cuarzo que dentro de esta se inserta un termopar tipo K, para el control de temperatura. La celda de reacción fue construida usando tubo de cuarzo conectado a una cubeta de cuarzo de calidad óptica. Esencialmente, es un reactor catalítico de lecho fijo con paredes ópticas apropiadas para la espectroscopia *in-situ*. El reactor fue diseñado minimizando la activación del propano en fase gas (sin volumen muerto). (3) Zona de análisis: Los productos de la reacción son analizados en línea por cromatografía de gases y/o espectroscopia de masas.

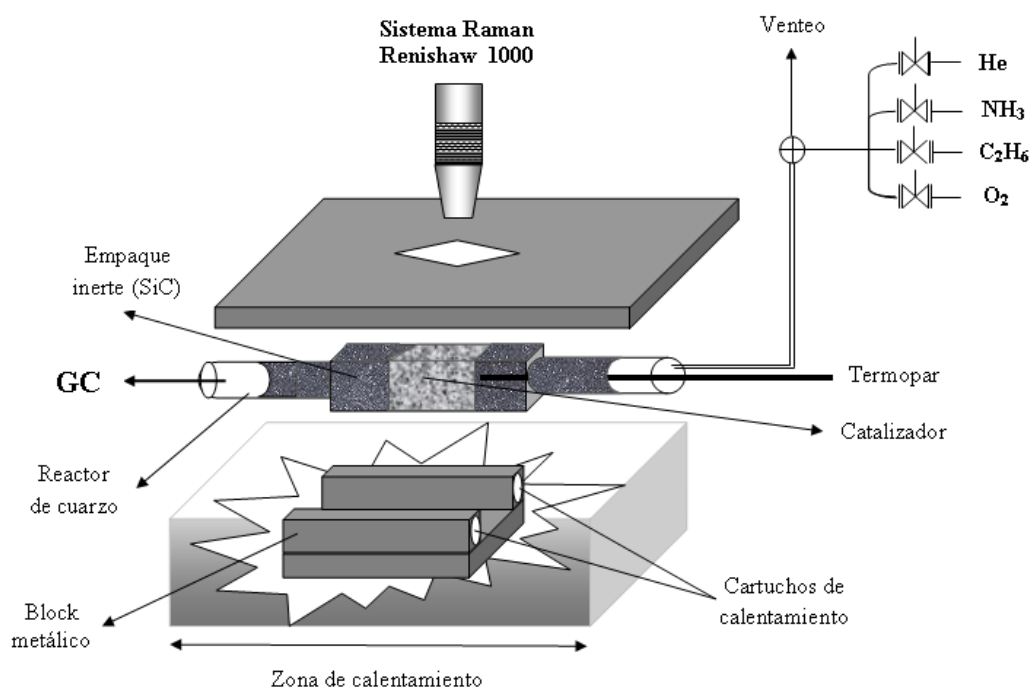
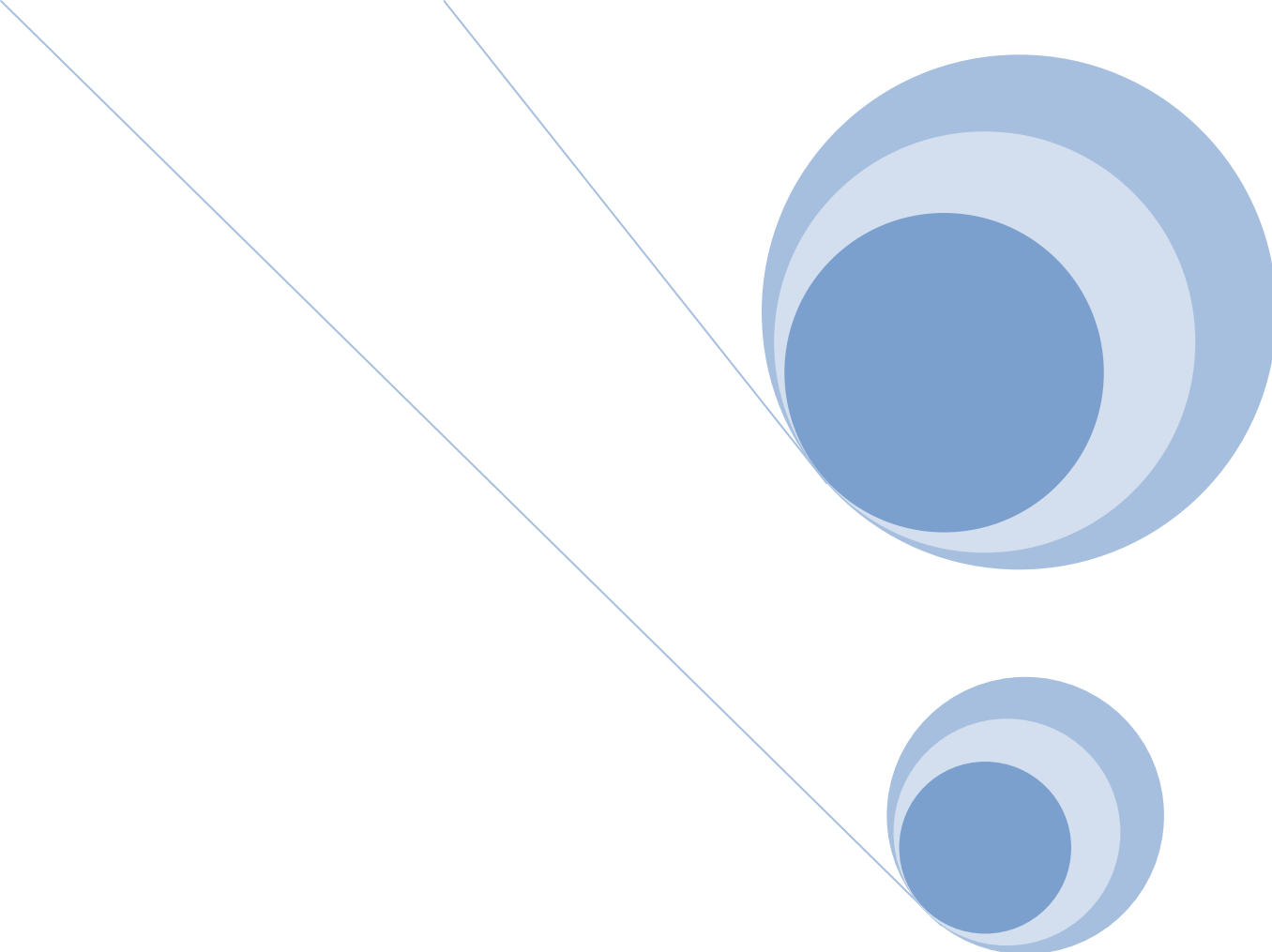


Figura 20. Sistema Raman-operando usado para las reacciones de amonoxidación.

“Si uno no puede comunicar lo que ha estado haciendo,
su trabajo carecerá de valor”

Erwin Schrödinger



Capítulo 4

RESULTADOS

4.1 Combinación de estudios teóricos y experimentales de catalizadores basados en antimonio-vanadio

A pesar de que los catalizadores basados en el sistema Sb-V-O han sido muy estudiados en la reacción de amonoxidación de propano, no se disponían de datos teóricos completos sobre la adsorción de los posibles productos e intermedios de estas reacciones. Por tanto en este primer capítulo se presentan los estudios teóricos de adsorción de amoníaco y de hidrocarburos en la estructura trirutilo VSbO₄, que está asociado a la actividad de estos catalizadores. Este estudio se realizó con la Prof. Dr. Mónica Calatayud, de la Université Pierre et Marie Curie, París, en el que como parte de trabajo de doctorado se aprendió a realizar estudios DFT.

Estos estudios teóricos, en conjunción con estudios experimentales, han permitido esclarecer el mecanismo de reacción de la amonoxidación de propano sobre estos materiales catalíticos y la relevancia de fases dispersas de óxido de vanadio. Estos estudios permiten explicar por qué estos catalizadores no funcionan en la amonoxidación de etano, pero sí en la amonoxidación de propano. Explicada esta diferencia, en el próximo capítulo se aborda otro sistema catalítico para conseguir la amonoxidación de etano a acetonitrilo.

ARTICULO 1

Correlation between theoretical and experimental investigations of the ammonia adsorption process on the (1 1 0)-VSbO₄ surface

Elizabeth Rojas, Mónica Calatayud, M. Olga Guerrero-Pérez, Miguel A. Bañares.

Catalysis Today 158 (2010) 178–185.

Factor de impacto: 2.993 (según JCR edition science, 2010)

Correlation between theoretical and experimental investigations of the ammonia adsorption process on the (1 1 0)-VSbO₄ surface

RESUMEN

En este trabajo se investigó la adsorción de amoníaco en la estructura trirutilo VSbO₄ mediante cálculos DFT. Se prepararon algunos catalizadores modelo y se presenta también su caracterización y actividad experimental. Los resultados indican que la adsorción de amoníaco es más favorable en los sitios de vanadio rodeados de átomos de antimonio por enlaces V-O-Sb, que conducen a un aislamiento de las especies de vanadio. La principal conclusión de este trabajo es que la adsorción disociativa del NH₃ a NH₂ y NH, primer paso en la activación del amoníaco, ocurre en los sitios de vanadio de los sitios Lewis de la estructura trirutilo. A su vez, estos cálculos indican que la adsorción de amoníaco es más favorable en los centros ácidos Brønsted que en los Lewis de estos sitios de vanadio.



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod

Correlation between theoretical and experimental investigations of the ammonia adsorption process on the (1 1 0)-VSbO₄ surface

Elizabeth Rojas^a, Mònica Calatayud^{b,*}, M. Olga Guerrero-Pérez^c, Miguel A. Bañares^{a,*}

^a Catalytic Spectroscopy Laboratory, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, E-28049 Madrid, Spain

^b UPMC CNRS Univ Paris 06, UMR 7616, Laboratoire de Chimie Théorique, F-75005 Paris, France

^c Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Málaga, E-29071 Málaga, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

DFT
Adsorption
NH₃
VSbO₄
Vanadium
Antimony
Rutile

ABSTRACT

Ammonoxidation reactions involve the activation of ammonia and its subsequent oxidation in order to obtain the desired nitrile. In this paper the role of NH₃ interaction with the activity and selectivity of VSbO₄ catalysts is investigated. Experimental data reveal that the catalyst ability to adsorb ammonia is related with its catalytic behaviour. Moreover, ammonia adsorption drives the formation of the active VSbO₄ rutile phase for metal oxide contents close to the monolayer. Periodic DFT calculations indicate that ammonia strongly adsorbs on Brønsted sites, while Lewis acid sites lead to a favourable dissociation to NH₂ and NH. It is demonstrated that the adsorption of NH₃ and NH_x preferentially involves isolated vanadium sites. The isolated vanadium sites in the vicinity of antimony sites seem to provide a unique local environment for the initial steps of the ammonoxidation reaction.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction and objectives

Metals and metal oxides are active catalysts for the oxidation and/or ammonoxidation of hydrocarbons. The catalytic behaviour of these two groups of substances is determined by their surface electronic properties, which, in the conditions of the oxidation process, can be explained by the existence of a semiconductor coating on the metal surface [1,2]. For the clarification of the main regularities of the process, it is necessary to break the reaction scheme into elementary steps. One of the main steps in this process is the adsorption of the reactants (O₂, NH₃ and hydrocarbons). Ammonia acts as reactant in two main industrial reactions: (i) the ammonoxidation of hydrocarbons (alkenes, alkanes, alkylaromatics) to the corresponding organic nitriles and (ii) the reduction of NO by NH₃, in the presence of O₂, being the first step for the production of nitric acid. Thus, a study concerning NH₃ adsorption on the surface of catalysts is a fundamental work with applied industrial relevance.

V-Sb oxide based catalysts are a preferred formulation for the ammonoxidation of propane to acrylonitrile [3–9], as well as for other reactions [10]. Experimental studies have been made about the adsorption of NH₃ on V-Sb oxide surface and about the nature of the chemisorbed ammonia species [5–8]. Despite the large experimental effort applied to the system, the nature of the NH₃-derived adsorbed species has not been definitely addressed. Ammonia is bonded to the surface mainly in two different modes.

First, physisorption can be considered as a precursor state of the subsequent chemisorbed molecule [11]. Next, the molecule interacts strongly with the surface leading to chemisorbed species. These chemisorbed species are either ammonium ions coming from ammonia protonated by a proton from a surface hydroxyl group, probing surface Brønsted acid sites; or the lone pair electron of the nitrogen atom binds to the metal cation, which acts as a Lewis acid site. Thus, one of the most important points in order to clarify the ammonoxidation mechanisms is to characterize the adsorption states of both ammonia and the corresponding hydrocarbon, which are directly related to the reaction pathway, giving an insight into the initial steps of the catalytic reaction.

The nature of the chemisorbed ammonia species determines the intrinsic surface reactivity and selectivity of V-Sb-O catalysts in the synthesis of acrylonitrile. Centi et al. [11] showed that the oxidation of propane involves a complex reaction network and suggested that the rates of the various competitive pathways depend on the surface acid properties of the catalyst, which would be considerably modified by adsorption of a base such as NH₃. The most commonly used method involves spectroscopic investigation of adsorbed probe molecules. The chemisorption of ammonia seems to be crucial in the surface reactivity of V-Sb-oxide. TPD and DRIFT spectroscopic studies reveal that short lived NH_x species (most probably NH_{3,ads} or NH₄⁺) are active in the formation of acrylonitrile from propane [12]. These species are also involved in the formation of the non-selective side-product N₂, which would proceed via NO and N₂O. As far as we know, no theoretical study directly addresses ammonia adsorption on any surface of VSbO₄; there are, however, some studies on the

* Corresponding author. Tel.: +33 1 44 27 26 82; fax: +33 1 44 27 41 17.
E-mail address: calatayu@lct.jussieu.fr (M. Calatayud).

adsorption of ammonia on V_2O_5 (0 1 0) [13] and on the adsorption of another molecule (toluene) on $VSbO_4$. Yin et al. [13] reported density functional calculations on a periodic (0 1 0) surface model, showing that adsorption takes place on both Brønsted and Lewis acid sites, but the adsorption on the Brønsted sites is energetically more favourable; due to that, the ammonium species forms when ammonia molecules adsorb at the hydroxyl group formed in the vanadyl oxygen. Calatayud et al. [14] found that NH_3 dissociation to $NH_2 + H$ is favoured on vanadia based on cluster model B3LYP calculations. Irigoyen et al. [15] have studied the adsorption of toluene on a (1 1 0) surface cluster model of $VSbO_4$, the H-abstraction from toluene to produce a stable benzyl species represents the first step in the oxidation reaction and phenyl-V interactions weakens V–O bonds while C–H bonds remain unchanged. In the present work we present a periodic model for the (1 1 0) surface of $VSbO_4$ used to determine both the surface adsorption sites and the ammonia adsorption modes and strength for the first time.

$VSbO_4$ is a key phase for propane ammoxidation. The synthesis and structure of $VSbO_4$ have been reported in detail. Birchall and Sleight [16] reported a synthesis method for $VSbO_4$, which exhibited a tetragonal rutile-type structure. In this structure, the Sb and V ions are present as Sb^{5+} and V^{3+} . Hansen et al. [17] reported a rutile-type $VSbO_4$ structure with a Sb:V = 1 ratio, with different metal–oxygen probable combinations. They concluded that this oxide presents a cation deficient rutile phase leading to the formation of coordinative unsaturated oxygen species. In the same study a bond valence analysis suggested that $OSb_2\Box$, $OSbV\Box$, and $OV_2\Box$ are the most favourable arrangements (the square \Box denotes cation vacancies). To the best of our knowledge, the adsorption of molecules on V–Sb oxides has only been addressed for toluene [27], but no theoretical study of this system has been reported for ammonia.

In this work a combined experimental and theoretical study is presented in order to determine the role of the ammonia adsorption in the catalytic behaviour during the ammoxidation of propane to acrylonitrile. Experimentally activity and selectivity of this catalytic reaction are studied and correlated with the presence of a $VSbO_4$ phase as well as with its acidity, measured as the consumption of NH_3 . Both the molecular and the dissociative adsorption of ammonia as NH or NH_2 have been explored in detail by means of periodic DFT calculations. The role of Lewis and Brønsted surface acid sites is thus discussed and compared with the experimental results.

2. Experimental section

2.1. Preparation of catalysts

The Sb–V catalysts were prepared dissolving the required amount of antimony acetate (Aldrich) in tartaric acid (Sigma) 0.3 M. This solution was kept under stirring until all antimony dissolves. Then, NH_4VO_3 (Sigma) and the $\gamma-Al_2O_3$ (Sasol, Puralox SCCa-5/200) support were added. The solution was dried in a rotatory evaporator at 80 °C and 0.3 atm. The resulting solid was dried at 115 °C for 24 h and then calcined at 400 °C for 4 h in air. The catalysts were prepared so that a total coverage of V + Sb would correspond to 50% and 100% of the dispersion limit, understood as the maximum surface loading of VO_x units at which they remain dispersed, with no crystalline V_2O_5 . Such value was determined by Raman spectroscopy to be near 9 VO_x units per nm^2 for alumina and niobia supports, in accordance to previous reports [18]. The catalyst nomenclature is based on total coverage of alumina support and on the stoichiometry. Thus they are named as xSb_yV_z where “x” indicates the number of monolayers of V + Sb atoms on alumina support, “y” and “z” indicate the atomic y/z stoichiometry of Sb/V

atoms. Thus, 0.5SbV2 indicates a total coverage of half monolayer of V + Sb, with a vanadium molar content twice that of antimony.

2.2. Characterization

Nitrogen adsorption isotherms (–196 °C) were recorded with an automatic Micromeritics ASAP-2000 apparatus. Prior to the adsorption experiments, samples were outgassed at 140 °C for 2 h. BET areas were computed from the adsorption isotherms ($0.05 < P/P_0 < 0.27$), taking a value of 0.164 nm^2 for the cross section of the adsorbed N_2 molecule at –196 °C. ICP analyses were made on a PerkinElmer – 3300 DV-Disgregation. The samples were disaggregated with a microwave oven using HNO_3 , HF and HCl. X-ray diffraction patterns were recorded on a Siemens Krystalloflex D-500 diffractometer using Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15418 nm$) and a graphite monochromator. Working conditions were 40 kV, 30 mA, and scanning rate of 2°/min for Bragg's angles (2 θ) from 5 to 70°. In some cases, the peaks of Al from the sample holder are present. The ammonia chemisorption experiments were performed on an ASAP-2000 apparatus. The catalysts (200 mg) were pre-treated at 250 °C for 0.5 h and then cooled to 100 °C under He flow. This procedure has been proved to efficiently remove water from the catalyst [19]. The pre-treated samples were exposed to 5% NH_3/He , with subsequent flushing with helium at 100 °C for 1 h to remove the physisorbed ammonia. These acidity values were determined from the difference between ammonia adsorption and desorption isotherms.

2.3. Activity measurements

Activity measurements were performed using a conventional microreactor with on-line gas chromatograph, equipped with a flame ionization and thermal-conductivity detector and with a Porapak Q column and molecular sieve. Correctness of the analytical determinations was checked for each test by verification that the carbon balance (based on the propane converted) was within the cumulative mean error of the determinations ($\pm 10\%$). Yields and selectivities in products were determined based on the moles of propane feed and products, considering the carbon balance in each molecule. To prevent participation of homogeneous reaction, the reactor was designed to minimize gas-phase activation upstream and downstream the catalyst bed and was made of quartz. Upstream the catalyst bed, the reactor consisted of a 9 mm o.d. (7 mm i.d.) quartz tube; downstream the catalyst bed, the reactor consisted of a capillary 6 mm o.d. (2 mm i.d.) quartz tube. The axial temperature profile was monitored by a thermocouple sliding inside the closed 6 mm o.d. quartz tube inserted into the catalytic bed. The catalysts were pre-treated in flowing air at 450 °C for 30 min. The reaction mixture feed was $C_3H_8/O_2/NH_3/He = 9.8/25/8.6/56.6$. The tests were made using 0.20 g of sample with a particle size in the range 0.250–0.125 mm; the total flow rate was 20 ml/min corresponding to a gas-space velocity (GHSV) of 3000 h^{-1} ; experimental-conditions out of diffusional limitations.

2.4. DFT calculation method

2.4.1. Computational details

The calculations are performed with the Vienna Ab initio Simulation Package VASP [20,21] based on the density functional theory (DFT). The Perdew–Wang 91 (PW91) functional form is employed. The core electrons are replaced by PAW (projector-augmented-wave approach) generated pseudopotentials, and the valence electrons are described by plane waves with a cutoff energy of 400 eV. The valence electrons are the following: O: $2s^2 2p^4$ Sb: $5s^2 5p^3$ V: $4s^2 3d^3$ N: $2s^2 2p^3$ H: $1s^1$. The Brillouin zone is sampled

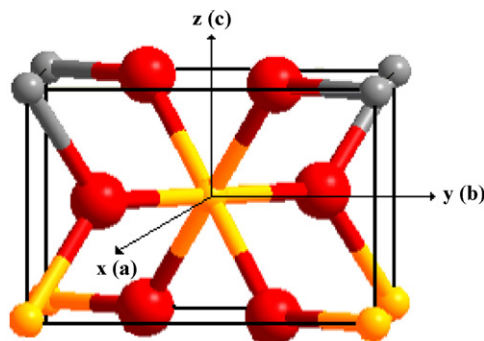


Fig. 1. Primitive unit cell for compounds with rutile AB_2 structure, (A) yellow and grey, and (B) red. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

by a Monkhorst-Pack grid of $3 \times 2 \times 1$ k -points (dimensions of the surface cell: $6.610 \times 9.373 \times 26 \text{ \AA}^3$). A vacuum space of at least 10 \AA prevents the interaction between successive slabs. This approach can provide useful information about the electronic structure of transition metal oxides as well as about the interactions between the adsorbed molecules and the catalyst surface.

2.4.2. Model

The primitive unit cell for AB_2 compounds with rutile structure is shown in Fig. 1. In this structure, each metal atom A coordinates octahedrally with six nearest oxygen atoms B. Each unit cell contains two AB_2 molecules, or a total of six atoms. The (1 1 0)- $VSbO_4$ surface has been modelled using a trirutile tetragonal super cell (see Fig. 2), which contains the most probably metal–oxygen combinations as reported by Hansen et al [17]. The optimized lattice parameters for $a=b=4.674 \text{ \AA}$ and $c'=9.373 \text{ \AA}$ ($c'=3c$, $c=3.1243 \text{ \AA}$) are in excellent agreement with the corresponding experimental ones ($a=4.636 \text{ \AA}$, $c'=9.114 \text{ \AA}$). The slab used is four MO_2 layers thick of which the two uppermost MO_2 layers have been relaxed, the bottom are kept fixed to the bulk positions. The surface slab supercell contains six cations (three six-fold, three five-fold) exposed on the surface.

The rutile structure is formed by infinite chains of metal–oxygen octahedra with shared edges and corners. Each metal atom bounds to six oxygen atoms (O) while each oxygen bounds to three metal atoms (M). The metal–metal distances in the resulting structure are always relatively long and there are no effective O..O or M..M interactions. Additionally, open channels parallel to z axis are formed in the crystal. The plane (1 1 0) used in our calculations was chosen because it appears to be one of the most stable crystal faces and results from breaking the smallest number of M–O bonds. This surface exhibits an outmost layer of oxygen atoms bridging six-fold metal cations in the most probable combinations reported by

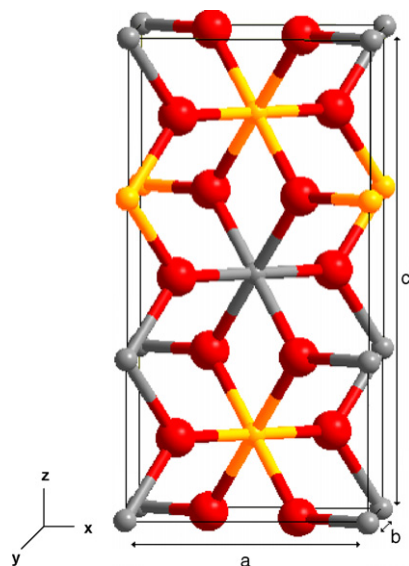


Fig. 2. Tetragonal trirutile-like superstructure of $VSbO_4$, Sb: yellow, V: grey and O: red. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

Hansen et al. [17]. The model has been built following the principle of site isolation, a concept proposed for selective catalytic oxidation catalysts [22]. Thus, in the hypothetical slab modelled in this work V sites and Sb ions alternate in two different arrangements: S^A where two Sb-cations are separated by one V cation, and S^B where two neighbouring V-cations are separated by one Sb ion. The different active sites explored in these structures are O, Sb, and V ions as indicated in the Fig. 3. Slab S^A is found to be 0.79 eV more stable than S^B . For the sake of completeness we report the results obtained for the two models.

Full optimization of all the constituent atoms of the adsorbate/substrate system was performed with the conjugate gradient algorithm. The adsorption energy (E_{ads}) has been calculated according to the expression:

$$E_{\text{ads}} = E_{(\text{adsorbate/substrate})} - E_{\text{adsorbate}} - E_{\text{substrate}}$$

where $E_{(\text{adsorbate/substrate})}$, $E_{\text{adsorbate}}$, and $E_{\text{substrate}}$ are the total energies of the adsorbate/substrate system, isolated adsorbate, and substrate, respectively. A negative E_{ads} value corresponds to a stable adsorbate/substrate system.

3. Experimental study

Fig. 4 shows the XRD patterns of the alumina-supported Sb-V-O catalysts. All the patterns exhibit the peaks of alumina near 46 and

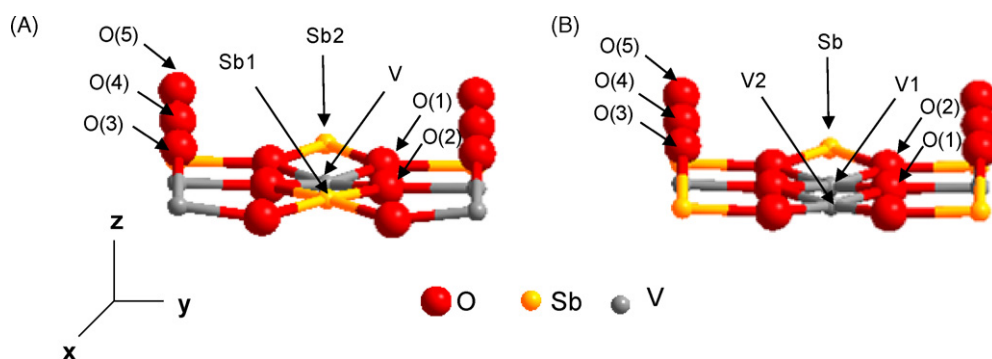


Fig. 3. Positions of the atoms in the (A) S^A and (B) S^B slabs (side view).

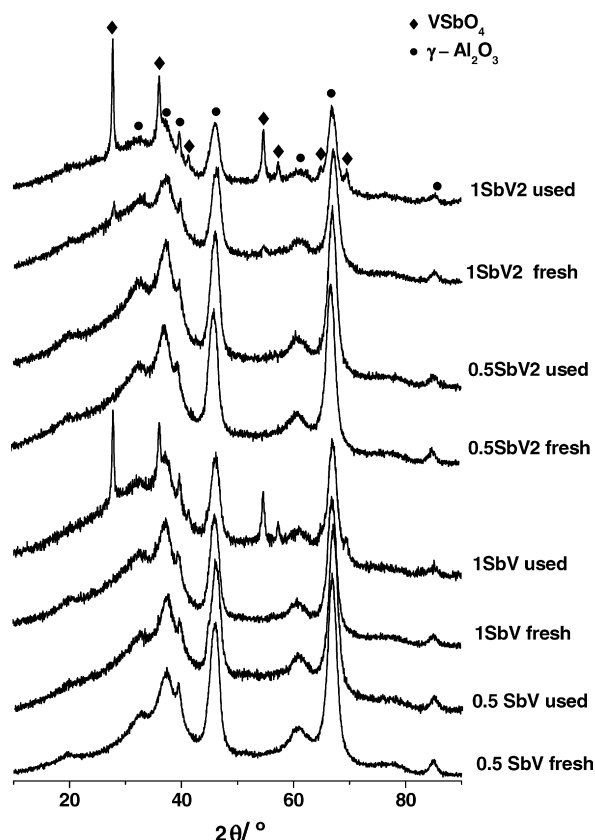


Fig. 4. XRD patterns of the alumina-supported Sb-V-O catalysts fresh and used.

Table 1

Composition, BET area, acidity, propane conversion and yield to acrylonitrile at 500 °C. Reaction conditions: total flow 20 ml/min, feed composition (vol%); C₃H₆/O₂/NH₃ (9.8:25:8.6), 200 mg of catalysts.

Catalysts	Sb/V ratio	Sb + V "monolayer"	Composition (ICP) (wt%)		BET area (m ² g ⁻¹)	Acidity (μmol NH ₃ /m ²)	Propane conversion (%)	Acrylonitrile yield (%)
			Sb	V				
0.5SbV	1	0.5	5.1	1.8	181	1.2111	26.3	11.1
1SbV	1	1	8.3	3.0	162	2.1370	68.2	55.2
0.5SbV2	0.5	0.5	3.6	2.3	190	1.2984	36.1	20.8
1SbV2	0.5	1	6.5	4.1	163	2.6073	70.4	56.7

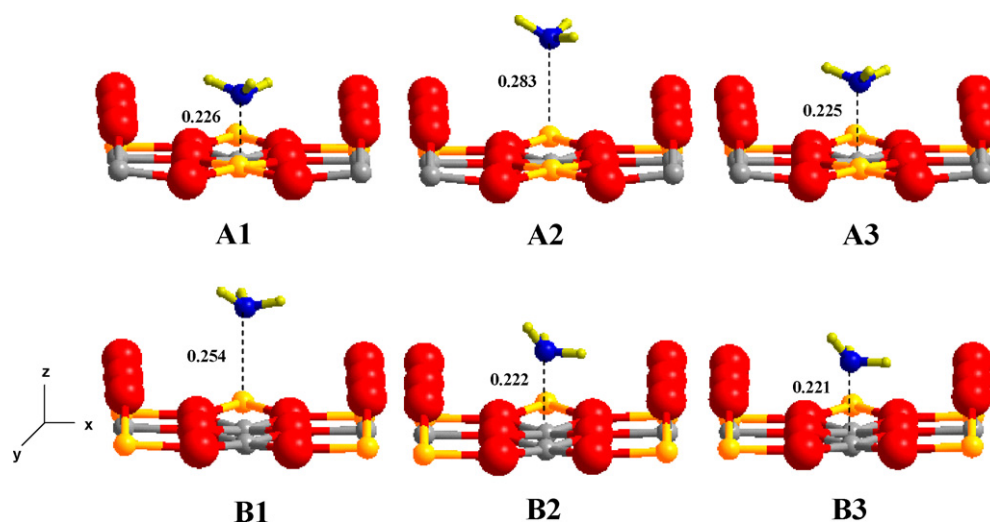


Fig. 5. Fully optimized geometries of ammonia molecule adsorption on the Lewis acid sites present in the (1 1 0)-VSbO₄ surface of S^A and S^B slabs. Distances in nm.

67° (JCPDS file 37-1462). Fresh 1SbV2 shows small peaks that correspond to SbVO₄ (JCPDS 16-0600). After reaction, the pattern of VSbO₄ becomes also evident for used 1SbV and 1SbV2, indicating that propane ammoxidation favours the formation of VSbO₄. Thus, vanadium and antimony react under ammoxidation conditions to form a rutile-like vanadium-antimonate phase (VSbO₄) that is the active site, or at least one of the active sites, for acrylonitrile formation [12,17,23,24]. The diffractograms confirm that the formation of the rutile VSbO₄ structure is favoured for vanadium and antimony contents close to the monolayer.

Table 1 shows composition, BET area values and activity for propane ammoxidation. Catalysts with low coverage (0.5SbV and 0.5SbV2) present low conversion yield values to acrylonitrile and low ammonia adsorption values. XRD patterns (Fig. 4) indicate that the rutile VSbO₄ structure is not detected in these catalysts. On the other hand, ammonia adsorption increases for the catalysts with higher coverage (1SbV and 1SbV2), which afford significantly higher activity and yield values for propane ammoxidation (Table 1). For these catalysts, the formation of the rutile structure during propane ammoxidation is evident by XRD (Fig. 4), especially for the catalysts with higher Sb/V content.

Experimental results show a close link between the presence of the rutile SbVO₄ phases, ammonia adsorption and acrylonitrile yield. DFT calculations should provide a rationale on this relationship.

4. Theoretical study: DFT calculation method

4.1. Ammonia adsorption on Lewis acid sites

As a first step, we consider the ammonia molecular adsorption on the Lewis acid sites. (1 1 0)-VSbO₄ surface exposes "naked" vanadium and antimony atoms, undercoordinated five-fold sites

Table 2

Adsorption energies with respect to NH_3 adsorption on the Lewis acid sites of (1 1 0)- VSbO_4 surface of S^{A} and S^{B} slab.

Structure	Sites	Distance C–N ^a (nm)	E_{ads} (kcal/mol)
A1	Sb1	0.226	–24.07
A2	Sb2	0.283	–26.19
A3	V	0.225	–32.84
B1	Sb	0.254	–11.98
B2	V1	0.222	–20.53
B3	V2	0.221	–21.68

^a C is cation (e.g. V or Sb).

which are Lewis acid sites. The adsorption energy and geometry of ammonia on S^{A} and S^{B} slabs were calculated at three different sites for each slab: Sb1, Sb2, V and Sb, V1, V2, respectively (Fig. 5). Adsorption of NH_3 on the Lewis acid sites depends on the interaction of its frontier orbitals with the vanadium or antimony atoms. The exposed cations are electron-deficient and can receive electrons from nitrogen lone pairs orbitals of NH_3 through interaction of symmetry-related cation and NH_3 orbitals [25,26].

Table 2 shows the calculated adsorption energy for the two model slabs. The interaction over the A3 structure (V-atom) of S^{A} slab is the most favourable and the system reaches an adsorption energy value of –32.84 kcal/mol at a C–N distance of 0.225 nm (see Table 2). For the S^{B} slab the interaction over the B3 structure (V2-atom) is found to be the most favourable reaching an adsorption energy value of –21.68 kcal/mol at a C–N distance of 0.221 nm. Irigoyen et al. [27] showed that the perpendicular interaction toluene with the (1 1 0)- VSbO_4 surface on top of a vanadium site is the most favourable, reaching a total energy value of –41 kcal/mol with an optimum distance of 0.211 nm.

We conclude that ammonia binds preferentially to vanadium sites with an exothermic heat of adsorption. The interaction is of electrostatic acid–base character. The preferred site for ammonia adsorption is found to be isolated undercoordinated vanadium surrounded by two antimony sites. However, by infrared spectroscopy chemisorbed NH_3 on Lewis acid sites is found to inhibit the activation of propane, different from that chemisorbed on Brønsted sites [11]. Owing to the difference in the nature of interaction, the adsorption on the Lewis acid sites can be expected to be much weaker than that on the Brønsted acid sites where stronger interaction takes place.

Table 3

Selected parameters on NH_3 adsorption on the Brønsted acid sites of bridging oxygen row on the (1 1 0)- VSbO_4 surface of S^{A} slab and S^{B} slab.

Structure	Sites		Distance (nm) N–H	Distance (nm) N–O	E_{ads} (kcal/mol)
	NH_3	OH			
AB1	V–O(5)–Sb	V	0.217	0.297	–62.09
AB2	Sb–O(4)–V	V	0.222	0.299	–49.52
AB3	V–O(3)–V	V	0.195	0.277	–56.65
BB1	Sb–O(5)–Sb	V1	0.245	0.302	–41.75
BB2	Sb–O(4)–V	V1	0.243	0.306	–57.00
BB3	V–O(3)–Sb	V1	0.262	0.297	–48.82

4.2. Ammonia adsorption on Brønsted acid sites

It is generally believed that hydroxyl species present in metal oxide surfaces are formed mainly by the dissociation of water. A model for the Brønsted acid sites has been constructed by formal adsorption of water as OH^- (put on top of the Lewis sites) and H^+ (put on top of the bridging oxygen row). The adsorption energy and geometry of ammonia on (1 1 0)- VSbO_4 surface were calculated for three different sites in the S^{A} and S^{B} : V–O(3)–V, Sb–O(4)–V and V–O(5)–V in S^{A} slab, and Sb–O(5)–Sb, Sb–O(4)–V and V–O(3)–Sb, for S^{B} slab (see Fig. 6). Ammonia molecule strongly adsorbs on these three Brønsted acid sites in the bridging oxygen row at the (1 1 0)- VSbO_4 surface (see Fig. 7).

As shown in Table 3, all three adsorption structures in the S^{A} slab (AB1, AB2 and AB3), are energetically very stable and the adsorption ability decreases in the order corresponding to the hydroxyl groups: O(5)H > O(3)H > O(4)H. This order indicates that the adsorption of ammonia on the V–O(5)–Sb sites is the most favourable with an exothermic interaction of –62.09 kcal/mol.

Fig. 8 shows ammonia adsorption on Brønsted acid sites in the S^{B} slab. The ammonia adsorption in the BB2 structure (Sb–O(4)–V site) is energetically very stable with total energy of –57.00 kcal/mol (see Table 3). The adsorption ability decreases in the order corresponding to the hydroxyl groups: O(4)H > O(3)H > O(5)H, underlining the preference of ammonia molecule to adsorb at sites in S^{B} slab that possess vanadium atoms (Table 3).

According to these results, the interaction of ammonia with Brønsted acid sites is stronger than the corresponding Lewis sites in agreement with previous experimental results. Moreover, the preferred site for adsorption is found to be a two-fold hydroxyl site bridging both V and Sb sites. This might be an indication of a unique

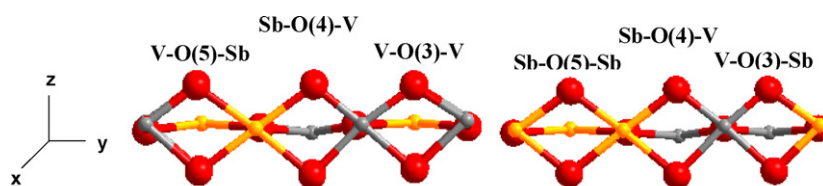


Fig. 6. Brønsted acid sites labelling in S^{A} and S^{B} slab (side view). See the text for the description of the models.

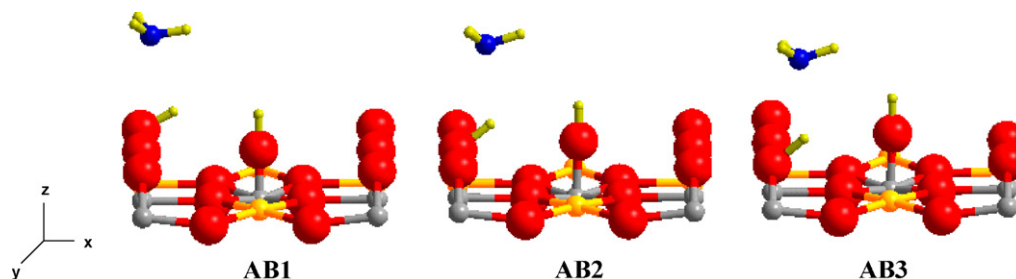


Fig. 7. Geometries of ammonia adsorption at the Brønsted acid sites on the bridging oxygen row on the (1 1 0)- VSbO_4 surface of S^{A} slab.

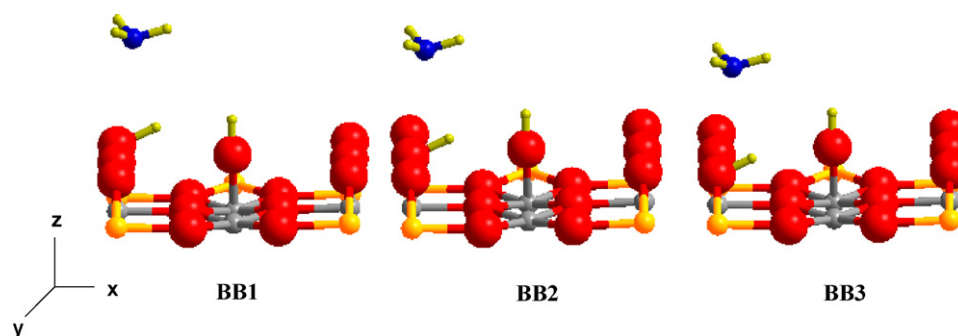


Fig. 8. Geometries of ammonia adsorption at the Brønsted acid sites on the bridging oxygen row on the (1 1 0)-VSbO₄ surface of S^B slab.

chemical environment driving the initial steps of the catalytic reaction. However, the strong interaction energy for ammonia adsorption might render such sites inaccessible to hydrocarbons.

4.3. Ammonia activation in (1 1 0)-VSbO₄ surface

In order to establish the energetics of the ammonia activation the dissociation to NH₂ + H and NH + 2H has been studied on the Lewis sites. The NH_x species is put on top of the Lewis sites and the H atoms on the bridging oxygen row. Table 4 shows the adsorption

Table 4

Selected parameters the ammonia dissociation to NH₂ and NH on the Lewis acid sites of the (1 1 0)-VSbO₄ surface in the S^A slab.

Structure	Sites	Distance C–N ^a (nm)	E _{ads} (kcal/mol)
A4 NH ₂ + H	Sb1	0.202	–18.93
A5 NH ₂ + H	Sb2	0.210	–8.37
A6 NH ₂ + H	V	0.187	–19.32
A7 NH + 2H	Sb1	0.195	16.98
A8 NH + 2H	Sb2	0.193	29.78
A9 NH + 2H	V	0.233	–4.45

^a C is cation (e.g. V or Sb).

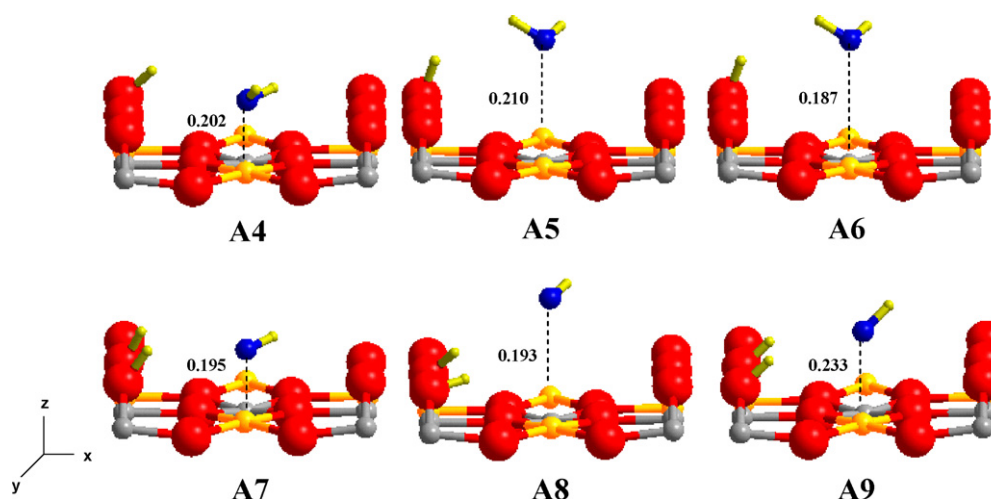


Fig. 9. Fully optimized geometries of NH₂ and NH adsorption on the Lewis acid sites present in the (1 1 0)-VSbO₄ surface of S^A slab.

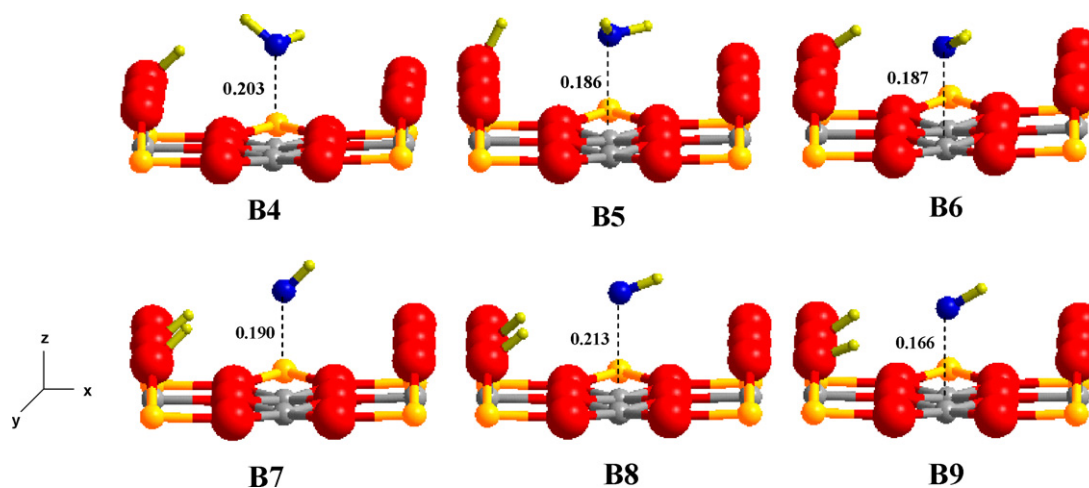


Fig. 10. Fully optimized geometries of NH₂ and NH adsorption on the Lewis acid sites present in the (1 1 0)-VSbO₄ surface of S^B slab. Distances in nm.

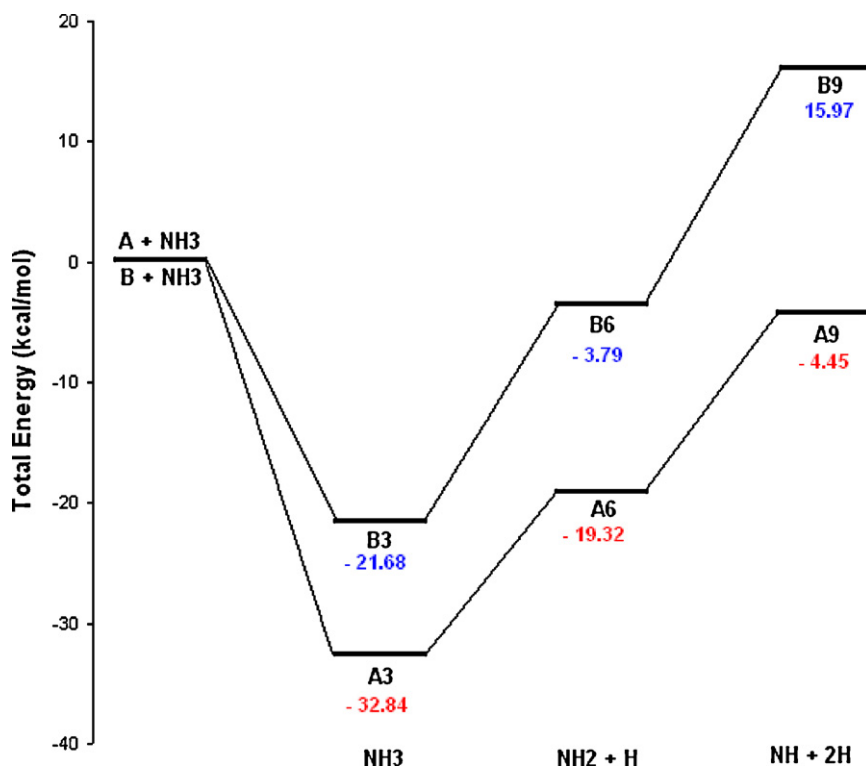


Fig. 11. Potential energy surface for activation of NH_3 on V-sites in the S^A and S^B slab.

energy calculated for the ammonia dissociation to NH_2 and NH at the S^A slab. Fig. 9 shows fully optimized geometries of NH_2 and NH adsorption on the Lewis acid sites present on (1 1 0)- VSbO_4 surface at the S^A slab. For NH_2 , V-site in the S^A slab is more favourable than Sb-sites (-19.32 kcal/mol at a C–N distance of 0.187 nm). On the S^B slab (Fig. 10), NH_2 adsorbs preferentially on V1 and V2 sites, although more weakly (-6.85 kcal/mol for V1, Table 5). The different stabilities of NH_2 on both S^A and S^B slab deserve particular attention. The difference in the adsorption energy between both surfaces is quite significant. So, in the S^A the adsorbed NH_3 molecule is expected to dissociate to produce NH_2 and H . The adsorption energy is the sum of three contributions: distortion energy of the adsorbed molecule, distortion energy of the surface, and interaction energy of adsorbate-surface. In general, the metal atoms on the adsorption site move upward with a concomitant increase of the C–N bond distances.

It is worth to note that in the case of the S^A slab the dissociation to $\text{NH}_2 + \text{H}$ and $\text{NH} + 2\text{H}$ are energetically favourable processes leading to exothermic adsorption energies. The decomposition of NH_3 at the S^A slab to produce NH_2 and NH involve an increase in energy of 13.52 and 14.87 kcal/mol, respectively (see Fig. 11) with respect to the molecular adsorption at the Lewis sites. However, the latest situation is still exothermic (-4.45 kcal/mol, A9) and thus feasible.

Table 5

Selected parameters on the ammonia dissociation to NH_2 and NH on the Lewis acid sites of the (1 1 0)- VSbO_4 surface in the S^B slab.

Structure	Sites	Distance C–N ^a (nm)	E_{ads} (kcal/mol)
B4 $\text{NH}_2 + \text{H}$	Sb	0.203	4.41
B5 $\text{NH}_2 + \text{H}$	V1	0.186	–6.85
B6 $\text{NH}_2 + \text{H}$	V2	0.187	–3.79
B7 $\text{NH} + 2\text{H}$	Sb	0.190	42.85
B8 $\text{NH} + 2\text{H}$	V1	0.213	16.07
B9 $\text{NH} + 2\text{H}$	V2	0.166	15.97

^aC is cation (e.g. V or Sb).

This is consistent with the observed temperature effect, which promotes further dissociation to produce NH_2 and NH . At the S^B slab, the increase in energy for the decomposition of NH_3 into NH_2 and NH is 17.89 and 19.76 kcal/mol, respectively, but in this case the final product $\text{NH} + 2\text{H}$ is endothermic (15.97 kcal/mol, B9). Thus, the dissociative adsorption of NH_3 to NH_2 and NH , at the S^A slab is supported by our calculations since all the intermediate steps are energetically favourable. Although these considerations are based on thermodynamics, kinetic barriers for the S^A slab are not expected to be high enough to block the decomposition pathway given the thermodynamic stability of the intermediates. We conclude that the presence of isolated undercoordinated vanadium sites neighboring two antimony sites (S^A slab) is able to promote ammonia decomposition.

5. Conclusions

The role of ammonia adsorption on the ammoxidation of propane has been studied from experiments and theoretical DFT calculations. NH_3 experimental adsorption data show that samples with metal (V, Sb) contents close to the monolayer (i) lead to the formation of a VSbO_4 phase, the ammoxidation reaction driving its formation (ii) are more favourable for ammonia adsorption and (iii) lead to the highest conversion and selectivity towards acrylonitrile. The calculations show that molecular ammonia adsorption on Brønsted sites is more favourable than on Lewis acid sites. For the Lewis sites, vanadium five-fold sites are preferred for ammonia molecular adsorption, while for the Brønsted sites V–O(5)H–Sb sites are preferred. It has been shown that for isolated vanadium Lewis sites the dissociative adsorption of NH_3 to NH_2 and NH is thermodynamically favourable. The presence of isolated vanadium Lewis sites seems to play a key role in the process. We conclude that neighbouring vanadium-antimony sites constitute a unique local environment that might be responsible for the properties of the VSbO_4 catalyst.

Acknowledgments

COST action D36, WG No. D36/0006/06 and the Spanish Ministry of Science and Innovation (grant no. CTQ2008/02461/PPQ) are acknowledged for the financial support. E.R. thanks CONACYT (México) for her pre-doctoral fellowship and COST D36 for the financial support (STSM) during her stay. Authors thank Olaf Torno (SASOL, Germany) for providing the alumina support and R. López-Medina for his help with catalytic tests. This work was performed using HPC resources from GENCI- CINES/IDRIS (Grant 2009-x2009082131, 2010- x2010082131) and the CCRE-DSI of Université P. M. Curie.

References

- [1] S.Z. Roginskii, Collect.: Problems Kinet. Catal. 185 (1949) 4.
- [2] S.Z. Roginskii, Chem. Sci. Ind. 3 (1956) 138.
- [3] M.O. Guerrero-Pérez, J.L.G. Fierro, M.A. Vicente, M.A. Bañares, J. Catal. 206 (2002) 339.
- [4] M.O. Guerrero-Peréz, M.V. Martinez-Huerta, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, Appl. Catal. A 298 (2006) 1.
- [5] G. Centi, F. Marchi, S. Perathoner, Appl. Catal. A 149 (1997) 225.
- [6] G. Centi, S. Perathoner, F. Trifirò, Appl. Catal. A 157 (1997) 143.
- [7] G. Centi, S. Perathoner, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93 (1997) 1147.
- [8] G. Centi, S. Perathoner, Catal. Rev. -Sci. Eng. 40 (1998) 175.
- [9] M.O. Guerrero-Pérez, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, Top. Catal. 41 (1–4) (2006) 43.
- [10] M.O. Guerrero-Pérez, J. Janas, T. Machej, J. Haber, A.E. Lewandowska, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, Appl. Catal. B 71 (2007) 85.
- [11] G. Centi, F. Marchi, S. Perathoner, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92 (1996) 5151.
- [12] H.W. Zanthoff, S.A. Buchholz, O.Y. Ovsitser, Catal. Today 32 (1996) 291.
- [13] X. Yin, H. Hao, I. Gunji, A. Endou, S.S.C. Ammal, M. Kubo, A. Miyamoto, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 4701.
- [14] M. Calatayud, B. Mguig, C. Minot, Surf. Sci. Rep. 55 (2004) 169.
- [15] B. Irigoyen, A. Juan, S. Larrondo, N. Amadeo, Surf. Sci. 523 (2003) 252.
- [16] T. Birchall, A.W. Sleight, Inorg. Chem. 15 (4) (1976) 868.
- [17] S. Hansen, K. Stahl, R. Nilsson, A. Andersson, J. Solid State Chem. 102 (1993) 340.
- [18] I.E. Wachs, L.E. Brian, J.M. Jehng, L. Burcham, X. Gao, Catal. Today 57 (2000) 323.
- [19] M.A. Bañares, G. Mestl, Adv. Catal. 52 (2009) 43.
- [20] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 48 (1993) 13115.
- [21] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [22] J.L. Callahan, R.K. Grasselli, AIChE J. 9 (1963) 755.
- [23] R.K. Grasselli, Catal. Today 49 (1999) 141.
- [24] M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, Chem. Commun. 12 (2002) 1292.
- [25] M. Calatayud, A. Markovits, M. Menetrey, B. Mguig, C. Minot, Catal. Today 85 (2003) 125.
- [26] M. Calatayud, A. Markovits, C. Minot, Catal. Today 89 (2004) 269.
- [27] B. Irigoyen, A. Juan, S. Larrondo, N. Amadeo, J. Catal. 201 (2001) 169.



Corrigendum

Corrigendum to “Correlation between Theoretical and Experimental Investigations of the Ammonia Adsorption Process on the (1 1 0)-VSbO₄ Surface” [Catalysis Today 158 (2010) 178–185]

Elizabeth Rojas^a, Mònica Calatayud^{b,*}, M. Olga Guerrero-Pérez^c, Miguel A. Bañares^{a,**}

^a Catalytic Spectroscopy Laboratory, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, E-29049 Madrid, Spain

^b Laboratoire de Chimie Théorique, Uni. Paris 06, UMR 7616 CNRS, Paris F-75005, France

^c Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Málaga, E-29071 Málaga, Spain

The authors regret that there was an error in the mentioned article. In Section 2.4.2, it is stated: “Slab S^A is found to be 0.79 eV more stable than S^B”, there was an error in such value, and the correct value is 0.66 eV. Although it is correct that S^A is more stable than S^B, the error found in the energy value affects the data represented in Fig. 11, such error has been addressed in the revised Fig. 11, as printed here. Consequently in Section 5, when it is concluded that “It has been shown that for isolated vanadium Lewis sites the dissociative

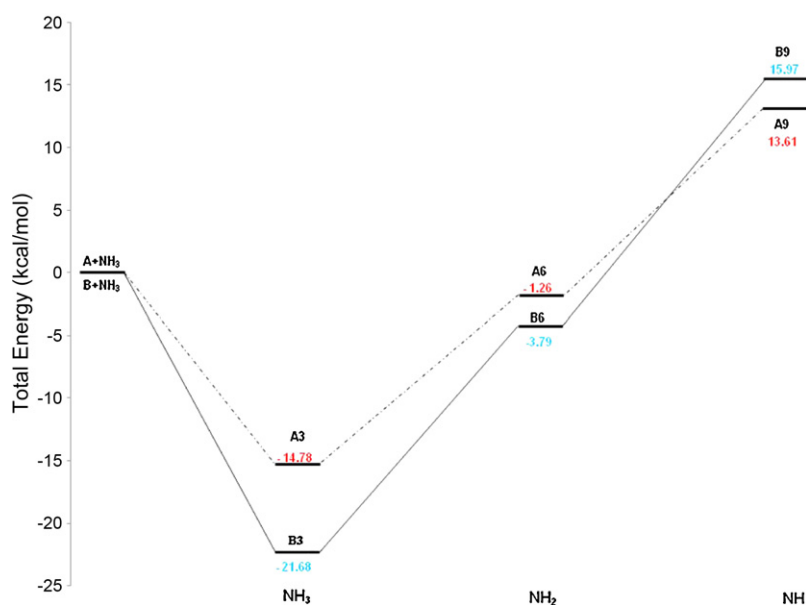


Fig. 11. Potential energy surface for activation of NH₃ on V-sites in the S^A and S^B slab.

DOI of original article: [10.1016/j.cattod.2010.03.071](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.071).

* Corresponding author. Tel.: +33 1 44 27 25 05; fax: +33 1 44 27 41 17.

** Corresponding author.

E-mail address: calatayu@lct.jussieu.fr (M. Calatayud).

Table 2Adsorption energies with respect to NH_3 adsorption on the Lewis acid sites of (1 1 0)- VSbO_4 surface of S^A and S^B slab.

Structure	Sites	Distance C–N ^a (nm)	E_{ads} (kcal/mol)
A1	Sb1	0.226	–6.01
A2	Sb2	0.283	–8.13
A3	V	0.225	–14.78
B1	Sb	0.254	–11.98
B2	V1	0.222	–20.53
B3	V2	0.221	–21.68

^a C is cation (e.g. V and Sb).**Table 3**Selected parameters on NH_3 adsorption on the the Brønsted acid sites of bridging oxygen row on the (1 1 0)- VSbO_4 surface of S^A slab and S^B slab.

Structure	Sites		Distance (nm) N–H	Distance (nm) N–O	E_{ads} (kcal/mol)
	NH_3	OH			
AB1	V–O(5)–Sb	V	0.217	0.297	–44.03
AB2	Sb–O(4)–V	V	0.222	0.299	–31.46
AB3	V–O(3)–V	V	0.195	0.277	–38.59
BB1	Sb–O(5)–Sb	V1	0.245	0.302	–41.75
BB2	Sb–O(4)–V	V1	0.243	0.306	–57.00
BB3	V–O(3)–Sb	V1	0.262	0.297	–48.82

Table 4Selected parameters on the ammonia dissociation to NH_2 and NH on the Lewis acid sites of the (1 1 0)- VSbO_4 surface in the S^A slab.

Structure	Sites	Distance C–N ^a (nm)	E_{ads} (kcal/mol)
A4 $\text{NH}_2 + \text{H}$	Sb1	0.202	–0.87
A5 $\text{NH}_2 + \text{H}$	Sb2	0.210	9.69
A6 $\text{NH}_2 + \text{H}$	V	0.187	–1.26
A7 $\text{NH} + 2\text{H}$	Sb1	0.195	35.04
A8 $\text{NH} + 2\text{H}$	Sb2	0.193	47.84
A9 $\text{NH} + 2\text{H}$	V	0.233	13.61

^a C is cation (e.g. V and Sb).

adsorption of NH_3 to NH_2 and NH is thermodynamically favorable”; it should be “It has been shown that for isolated vanadium Lewis sites the dissociative adsorption of NH_3 to NH_2 is thermodynamically favorable.” This conclusion regarding the stability of NH species should also be corrected in Section 4.3. The rest of conclusions of this paper are not invalid by this error.

This error also alters the adsorption energies reported for S^A slab in Tables 2–4, that should be 0.783 eV (18.06 kcal/mol) higher than the reported value. The conclusions obtained are not altered, since the tendency is the same.

The corrected Tables 2–4 are reproduced above.

ARTICULO 2

Theoretical and experimental study of light hydrocarbon ammoxidation and oxidative dehydrogenation on (110)-VSbO₄ surfaces

Elizabeth Rojas, Mónica Calatayud, Miguel A. Bañares, M. Olga Guerrero-Pérez.

J. Phys. Chem. C, 116 (2012) 9132–914.

Factor de impacto: 4.524 (según JCR edition science 2010)

Theoretical and experimental study of light hydrocarbon ammoxidation and oxidative dehydrogenation on (110)-VSbO₄ surfaces

RESUMEN

Este trabajo continúa la senda iniciada por el anterior, y desarrolla completamente la naturaleza de la activación de los reactivos e intermediarios presentes en las reacciones de amonoxidación de etano y de propano.. En este caso se presentan los estudios teóricos de adsorción de etano, etileno, propano y propileno sobre el trirutilo VSbO₄. Los resultados muestran cómo la adsorción de etano y etileno es débil en el trirutilo, e imposible en presencia de amoniaco, que se adsorbe en los mismos sitios de manera mucho más estable.

Los cálculos de energías de adsorción de propano y propileno, junto con los de amoniaco calculados en el artículo anterior, en conjunción con los estudios experimentales llevados a cabo por nuestro grupo, permitieron esclarecer el mecanismo de reacción de la amonoxidación de propano sobre el sistema catalítico Sb-V-O y cuáles son los centros activos implicados. Estos resultados indican que la activación del propano tiene lugar en sitios V⁵⁺ pertenecientes a especies dispersas VO_x, ajenas a la red de VSbO₄, mientras que la activación de amoniaco tiene lugar en sitios de vanadio presentes en el trirutilo. Tras su adsorción en los sitios V⁵⁺, el propano se deshidrogena hacia propileno, que se adsorbe en los sitios Sb⁵⁺ del trirutilo adyacentes a los de vanadio, de esta manera es posible la inserción del grupo nitrilo en la molécula de propileno y la subsecuente formación del acrilonitrilo.

Además en este trabajo se estudió el efecto de la creación de huecos (vacantes) en la estructura del trirutilo, se demuestra como todas las adsorciones son más favorables en la estructura con huecos, lo cual confirma algunas evidencias experimentales descritas con anterioridad, donde la presencia de vacantes en la estructura trirutilo aumenta considerablemente la actividad. Para el sistema con defectos se calculó además la adsorción de amoníaco.

Theoretical and Experimental Study of Light Hydrocarbon Ammoxidation and Oxidative Dehydrogenation on (110)-VSbO₄ Surfaces

Elizabeth Rojas,^{†,‡} Mònica Calatayud,^{‡,§,||} Miguel A. Bañares,^{*,†} and M. Olga Guerrero-Pérez[⊥]

[†]Catalytic Spectroscopy Laboratory, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, E-29049-Madrid, Spain

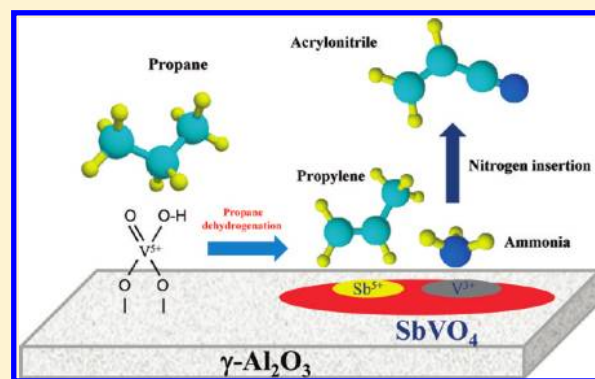
[‡]UPMC Univ Paris 06, UMR 7616, Laboratoire de Chimie Théorique, F-75005 Paris, France

[§]CNRS UMR 7616, Laboratoire de Chimie Théorique, F-75005 Paris, France

^{||}Institut Universitaire de France, [⊥]Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Málaga, E-29071-Málaga, Spain

Supporting Information

ABSTRACT: Density Functional Theory (DFT) calculations have been performed for ethane, ethylene, propane, and propylene adsorption on the rutile VSbO₄ structure to uncover the reaction mechanism during both ODH and ammoxidation reactions. This study is complementary to a previous paper in which the adsorption of ammonia on this structure was deeply analyzed, and in addition, experimental activity results for both reactions are shown to complete the theoretical DFT calculations. These results show that ammonia, ethane, and ethylene compete for the same active sites, the former adsorbing strongly. This explains why this catalytic system is not active for ethane ammoxidation; the presence of ammonia blocks the other molecule adsorption sites and prevents ethane oxidative dehydrogenation to ethylene. Such competition does not occur with propane or propene since the adsorption of both ammonia and hydrocarbon is possible at different sites, explaining why this catalytic system is active for propane ODH reaction. During ammoxidation, molecularly dispersed VOx species are able to transform the propane molecule into propylene. Then, intermediate propylene can coadsorb along with ammonia on the rutile VSbO₄, inserting the nitrogen atom that forms acrylonitrile. Calculations show that the adsorptions studied are more favored when the rutile structure presents a cationic vacancy.



INTRODUCTION

The partial oxidation reactions of saturated light hydrocarbon account for the production of a wide range of chemical intermediates in the petrochemical industry. This group of reactions has received considerable attention in recent years in the hope of replacing the current processes based on the more expensive and less abundant alkenes as feedstock. In fact, it has been pointed out that the conversion of ethane and propane to useful chemicals has the potential to transform the chemical industry.¹ One of these processes is the oxidative dehydrogenation (ODH), whose aim is the synthesis of the corresponding alkene and that could replace other processes that are used nowadays for obtaining alkenes, such as the catalytic dehydrogenation and steam and fluid-catalytic cracking, since the ODH process presents many advantages, among others, lowering reaction temperature and avoiding coke-induced deactivation.² Other important processes are the propane and ethane ammoxidation reactions, which allow the synthesis of acrylonitrile and acetonitrile, both of them being important chemicals with many industrial applications. The direct conversion of propane is an alternative route to the

conventional propylene ammoxidation,³ whereas the need to develop the direct transformation of ethane into acetonitrile is challenging because there is no appropriate commercial-scale synthesis method for acetonitrile.⁴

Sb–V–O-based catalysts have been studied in recent years since they are active and selective for several partial oxidation processes. Vanadium antimonate has a rutile structure, for which the most stable surface is the 110 plane. They have shown good performances for some processes as the selective oxidation of H₂S to elemental sulfur,⁵ the methane selective oxidation to formaldehyde,⁶ the selective destruction of nitrogen-containing organic volatile compounds,⁷ or the oxidation of isobutene into methacrolein.⁸ However, the process for which they have been more extensively studied is the ammoxidation of propane,^{9,10} and recently, the ammoxidation of glycerol, biodiesel byproduct, over this catalytic system has also been reported.^{11,12} It is known that the VSbO₄

Received: February 22, 2012

Revised: March 30, 2012

Published: April 5, 2012

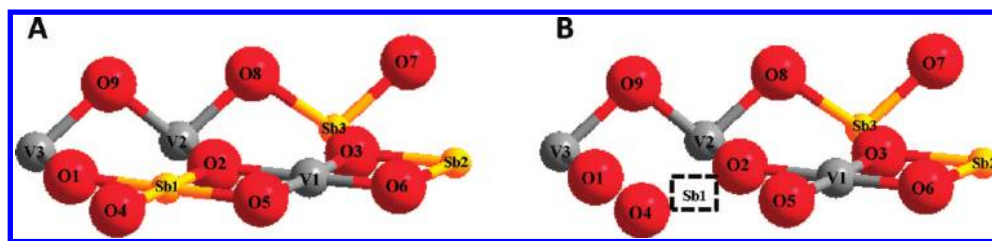


Figure 1. Optimized structure of the (A) stoichiometric and (B) nonstoichiometric (110)-VSbO₄ surface.

rutile phase is one of the active phases,^{13,14,15} and recently, we have reported a theoretical study of ammonia adsorption on the surface (110)-VSbO₄,^{16,17} in which it was demonstrated that the adsorption of NH₃ and NH_x preferentially involves isolated vanadium sites at the rutile surface, i.e., surrounded by antimony ions (Sb–O–V bonds). These isolated vanadium sites are Lewis acid sites, in the vicinity of the antimony sites, and provide a unique local environment for the ammoxidation reactions. On the other hand, VSbO₄-based catalysts are not active for the ammoxidation of ethane.¹⁶ The catalytic performance of the Sb–V–O system is also related to structural changes of the rutile structure. In this sense, different studies have concluded that the VSbO₄ rutile structure exhibits a unique behavior that accepts large changes of composition¹⁸ and oxidation state of the vanadium atoms,^{13,15,19} with the subsequent introduction of cationic vacancies.^{20,21} The role of cationic vacancies in the catalytic performance should also be elucidated.

In the present work, a combined experimental and theoretical study is used to determine the adsorption of light hydrocarbons on the VSbO₄ system and its relevance on its catalytic behavior during (amm)oxidation reactions. Ethane and propane, as reactants, and ethylene and propylene, as products and/or intermediates, have been studied by periodic Density Functional Theory (DFT) based calculations. The effect of the presence of cationic vacancies on the adsorption of these molecules has also been explored. The experimental studies have been performed over nanostructured catalysts, in which the nanoscaled rutile VSbO₄ active phase is supported on γ -Al₂O₃ oxide, to prevent the sintering of the oxide nanoparticles during reaction. This approach triggers the surface-to-volume ratio compared to their bulk counterpart, allowing a better insight into the nature of the active phase.^{22,23,24}

EXPERIMENTAL SECTION

Catalytic Study. The catalysts were prepared and characterized previously,¹⁶ by impregnation of an alumina support (γ -alumina, Sasol Puralox SCCa-5/200, with a BET surface area of 193 m²/g) with antimony acetate (Aldrich) and vanadium metavanadate (Sigma). The catalysts were prepared with a Sb/V molar ratio of 1:3 and a total coverage Sb + V on alumina of 8 atoms per square nanometer of alumina support. The nomenclature of catalysts was as follows: x Sb/V/Al, where x represents the fraction of dispersion limit (“monolayer” coverage, at nearly 8 atoms/nm²) of V + Sb atoms on alumina and y represents the Sb/V molar ratio.

Activity measurements were performed using a conventional microreactor with online gas chromatograph, equipped with a flame ionization and thermal-conductivity detector fitted to a Porapak Q and Molecular Sieve columns. Correctness of the analytical determinations was checked for each test by verification that the carbon balance (based on the propane

converted) was within the cumulative mean error of the determinations ($\pm 10\%$). Yields and selectivities in products were determined based on the moles of propane feed and products, considering the carbon balance in each molecule. To prevent participation of homogeneous reaction, the reactor was designed to minimize gas-phase activation upstream and downstream of the catalyst bed and was made of quartz. Upstream from the catalyst bed, the reactor consisted of a 9 mm o.d. (7 mm i.d.) quartz tube; downstream from the catalyst bed, the reactor consisted of a capillary 6 mm o.d. (2 mm i.d.) quartz tube. The axial temperature profile was monitored by a thermocouple sliding inside the closed 6 mm o.d. quartz tube inserted into the catalytic bed. The catalysts were pretreated in flowing air at 450 °C for 30 min. The reaction mixture feed was alkane/O₂/NH₃/He = 9.8/25/8.6/56.6 for ammoxidation and alkane/O₂/He = 9/18/73 for the oxidation. The tests were made using 0.20 g of sample with a particle size in the 0.250–0.125 mm range; the total flow rate was 20 mL/min for ammoxidation reactions and 30 mL/min for oxidation reactions, corresponding to a gas-space velocity (GHSV) of 3000–4500 h^{−1}, respectively, experimental conditions outside of diffusional limitations.

Theoretical Calculations. Quantum chemical calculations employing periodic DFT have been conducted on the stoichiometric and nonstoichiometric (cationic vacancies) trirutile VSbO₄(110) surface. The Vienna Ab initio Simulation Package VASP was used.^{25,26} The Perdew–Wang 91 (PW91) functional form is employed. The core electrons are replaced by PAW (projector-augmented-wave approach) generated pseudopotentials, and the valence electrons are described by plane waves with a cutoff energy of 400 eV. The valence electrons are the following: O, 2s²2p⁴; Sb, 5s²5p³; V, 4s²3d³. The Brillouin zone is sampled by a Monkhorst-Pack grid of 3 × 2 × 1 k-points (dimensions of the surface cell: 6.610 × 9.373 × 26 Å³). A vacuum space of at least 10 Å prevents the interaction between successive slabs.

Details of the crystal structure of the rutile (VSbO₄) can be found in ref 16. The VSbO₄ surface has been modeled using a trirutile tetragonal super cell which contains the most probable metal–oxygen combinations as reported by Hansen et al.²⁰ The optimized lattice parameters for $a = b = 4.674$ Å and $c = 9.373$ Å ($c = 3c$, $c = 3.1243$ Å) are in excellent agreement with the corresponding experimental ones ($a = 4.636$ Å, $c = 9.114$ Å). The slab used is four MO₂ layers thick, of which the two uppermost MO₂ layers have been relaxed, and the bottom are kept fixed to the bulk positions. The surface slab supercell contains six cations (three 6-fold, three 5-fold) exposed on the surface, which gives a coverage of 9.68 cations·nm^{−2}, very close to the experimental preparation of 8 cations·nm^{−2}. The plane (110) used in our calculations was chosen because it appears to be one of the most stable crystal faces and results from breaking the smallest number of M–O bonds. The different adsorption

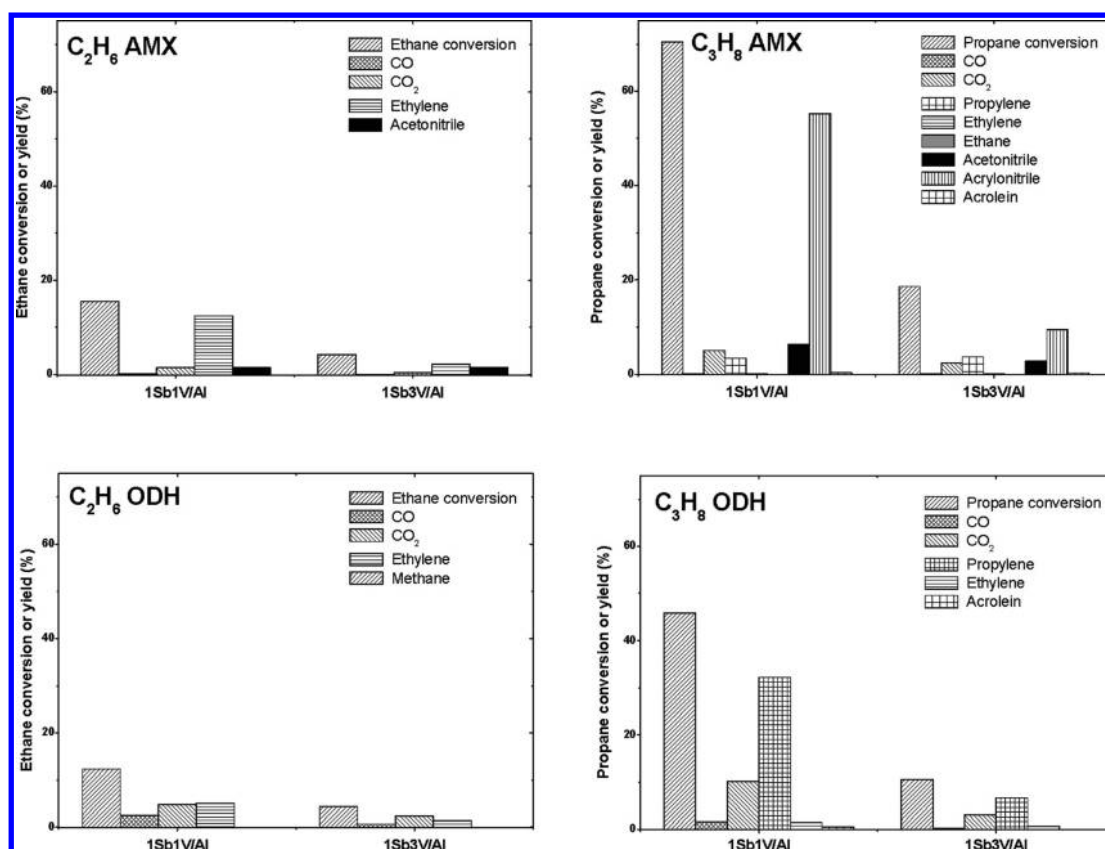


Figure 2. Conversion and yield of different products for alumina-supported catalysts. Reaction conditions: 500 °C, 200 mg of catalyst, total flow 20 mL min⁻¹; feed composition (% volume); alkane/O₂/NH₃/He (9.8/25/8.6/56.5) for ammoxidation and alkane/O₂/He (9/18/73) for oxidation reactions.

sites explored in these structures are O, Sb, and V ions (Figure 1). The formal oxidation states in the stoichiometric slab are V³⁺, Sb⁵⁺, and O²⁻.

The nonstoichiometric VSbO₄(110) surface has been modeled with the same slab, but in this case we introduced point defects (Figure 1). The slab obtained after the introduction of a Sb vacancy resulted in V₁₂Sb₁₁O₄₈ composition. It has been proposed that both antimony and vanadium vacancies increase the oxidation state of closer V cations.²⁷ This would indicate that, in the rutile-type VSbO₄ phase, the Sb and V cation defects stabilize the V in a higher oxidation state (V⁵⁺ or V⁴⁺). These species seem to be involved in the incorporation of lattice oxygen to the catalyst structure. Thus, the cation defects would stabilize the V⁴⁺ species in the VSbO₄ structure, determining its ability to provide lattice oxygen as a reactant.

Equilibrium geometry calculations were performed for the determination of adsorption energies. Different adsorption modes have been explored: two parallel to the surface (centered on M, denoted as H_xC–M–CH_x, or centered on an M–O substrate bond, denoted as M–O) and perpendicular (on top of a cation site, denoted as M–CH_x). The slab and the adsorbing C₂ and C₃ molecules are then fully optimized. The relative adsorption energy is defined by the following formula

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{System}} - (E_{\text{Slab}} + E_{\text{Adsorbate}})$$

where E_{System} is the calculated equilibrium energy of the given geometry containing the slab and the adsorbing molecule; E_{Slab} is the energy of the bare slab; and $E_{\text{Adsorbate}}$ is that of the

molecule in the gas phase. Negative values indicate favorable adsorption.

RESULTS AND DISCUSSION

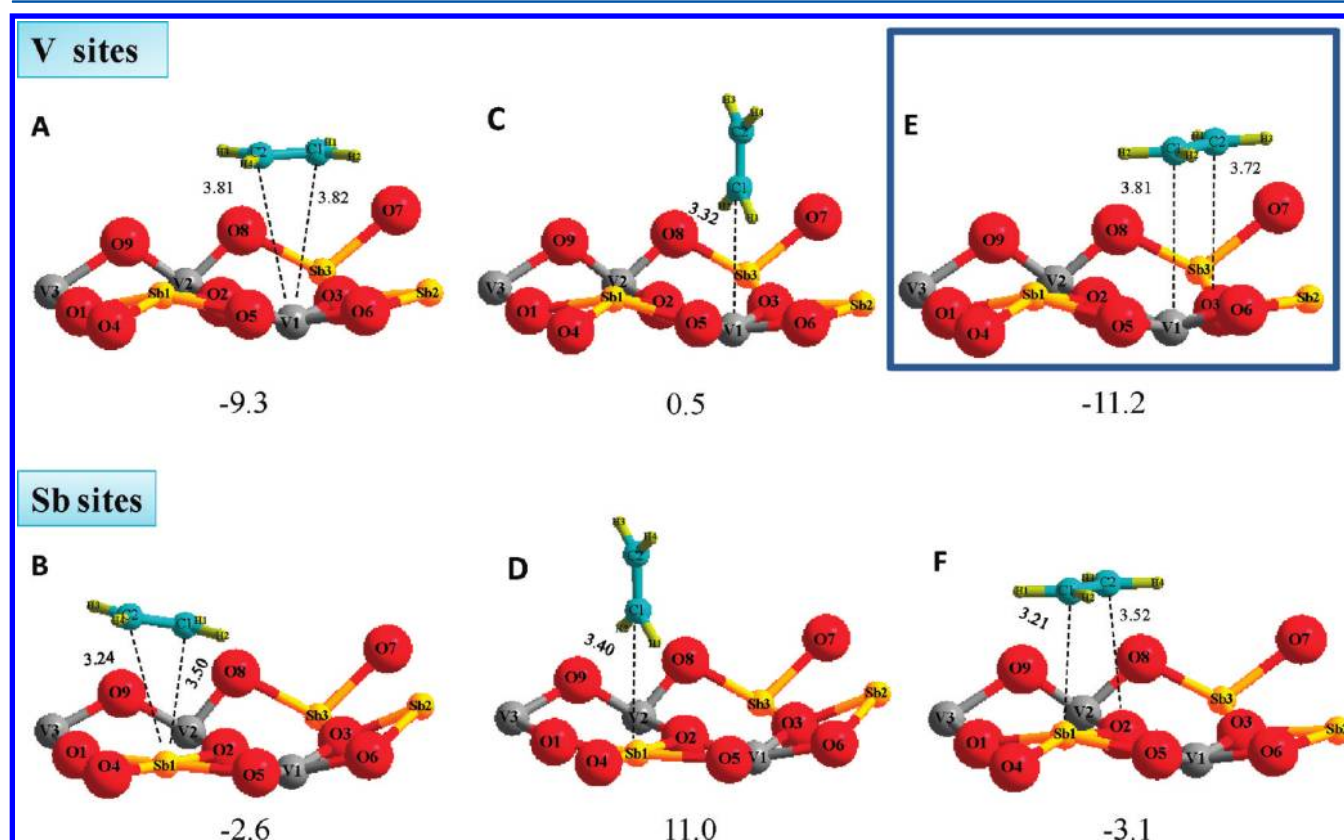
Experimental Studies. The catalytic results obtained for the ODH and for ammoxidation of ethane and of propane at 500 °C are shown in Figure 2. The catalyst with Sb/V = 1 converts propane at ca. 70% for ammoxidation and at 45% during oxidative dehydrogenation. In addition, the catalyst is selective for the partial oxidation product since in both cases the main reaction products are acrylonitrile and propylene. The catalyst with excess of antimony, with Sb/V = 3, is not as active as the catalysts without excess, although it is also more active for propane than for ethane. The characterization results of these catalysts have been reported before.¹⁶ The catalyst with Sb/V = 1 presents dispersed V⁵⁺ oxide species at its surface, and it forms VSbO₄ during reaction conditions,^{13,28} VSbO₄ being the rutile structure visible by XRD in the used samples.¹⁶ The catalyst with Sb/V = 3 presents a lower amount of vanadium, and it forms Sb₂O₄ on its surface.¹⁶ Thus, it seems that better performances are associated with the presence of VOx and VSbO₄ on the surface of the catalysts.

Quantum-Chemical Calculations over the Stoichiometric Slab. The adsorption energies as well as the geometric data for both ethane and ethylene on different surface metal oxide sites of the (110)-VSbO₄ slab are listed in Table 1. Figures 3 and 4 show the adsorption geometries considered (perpendicular or parallel molecule approach). The lower calculated adsorption energies (−8.3 kJ/mol for ethane and −11.2 kJ/mol for ethylene) indicate that both molecules prefer

Table 1. Ammonia, Ethylene, Ethane, Propylene, Propane, and Acrylonitrile Adsorption Energies (kJ/mol) and Bond Lengths (Å) on the (110) Vanadium Antimonate Oxide Surface

adsorption site	molecule	adsorption energy (kJ/mol)		bond lengths (Å)	
		V1 site	Sb1 site	V1 site	Sb1 site
Sb1	ammonia	-	-25.1(A1) ^a	-	Sb1-N; 0.22 ^a
Sb2	ammonia	-	-33.9(A2) ^a	-	Sb2-N; 0.28 ^a
V	ammonia	-61.7(A3) ^a	-	V1-N; 0.22 ^a	-
H ₂ C-M-CH ₂	ethylene	-9.3(3A)	-2.6(3B)	V1-C1; 3.82	Sb1-C1; 3.50
M-CH ₂ (perp)	ethylene	0.5(3C)	11.0(3D)	V1-C2; 3.81	Sb1-C2; 3.24
M-O	ethylene	-11.2(3E)	-3.1(3F)	V1-C1; 3.32	Sb1-C1; 3.40
				O3-C2; 3.72	O2-C2; 3.52
H ₃ C-M-CH ₃	ethane	-3.3(4A)	3.6(4B)	V1-C1; 4.07	Sb1-C1; 3.40
M-CH ₃ (perp)	ethane	3.2(4C)	7.9(4D)	V1-C2; 3.99	Sb1-C2; 3.57
M-O	ethane	-8.3(4E)	-5.2(4F)	V1-C1; 3.30	Sb1-C1; 3.39
				V1-C1; 3.95	Sb1-C2; 3.66
				O3-C2; 4.00	O2-C2; 4.06
H ₃ C-M-CH	propylene	-19.3(5A)	-19.9(5B)	V1-C3; 3.99	Sb1-C3; 3.65
M-CH ₃ (perp)	propylene	-0.2(5C)	13.2(5D)	V1-C2; 4.02	Sb1-C2; 3.44
M-C	propylene	-13.1(5E)	-13.6(5F)	V1-C3; 3.41	Sb1-C1; 3.24
				V1-C2; 4.34	Sb1-C1; 3.50
				O3-C3; 4.21	O2-C3; 4.03
					O5-H3; 3.91
H ₃ C-M-CH ₂	propane	-2.9(6A)	-5.6(6B)	V1-C1; 4.21	Sb1-C1; 3.60
				V1-C2; 4.17	Sb1-C2; 3.68
M-CH ₃ (perp)	propane	-25.9(6C)	4.9(6D)	V1-C1; 4.24	Sb1-C1; 3.54
M-CH ₃ (paral)	propane	-30.8(6E)	2.6(6F)	V1-C1; 3.99	Sb1-C1; 4.02
M-N	acrylonitrile	-30.4(7)	5.50(7)	V1-N; 2.28	Sb1-N; 2.70

^aNH₃ adsorption data obtained from refs 16 and 17, Rojas García et al., *Catal. Today*, **2010**, 158. M = V1 and Sb1 sites.

**Figure 3.** Optimized structures for ethylene adsorption on the (110) vanadium antimonate oxide surface. (A) H₂C-V1-CH₂, (B) H₂C-Sb1-CH₂, (C) V1-CH₂, (D) Sb1-CH₂, (E) V1-O, and (F) Sb1-O. Selected geometrical parameters (bond lengths) are shown in Å and adsorption energy in kJ/mol.

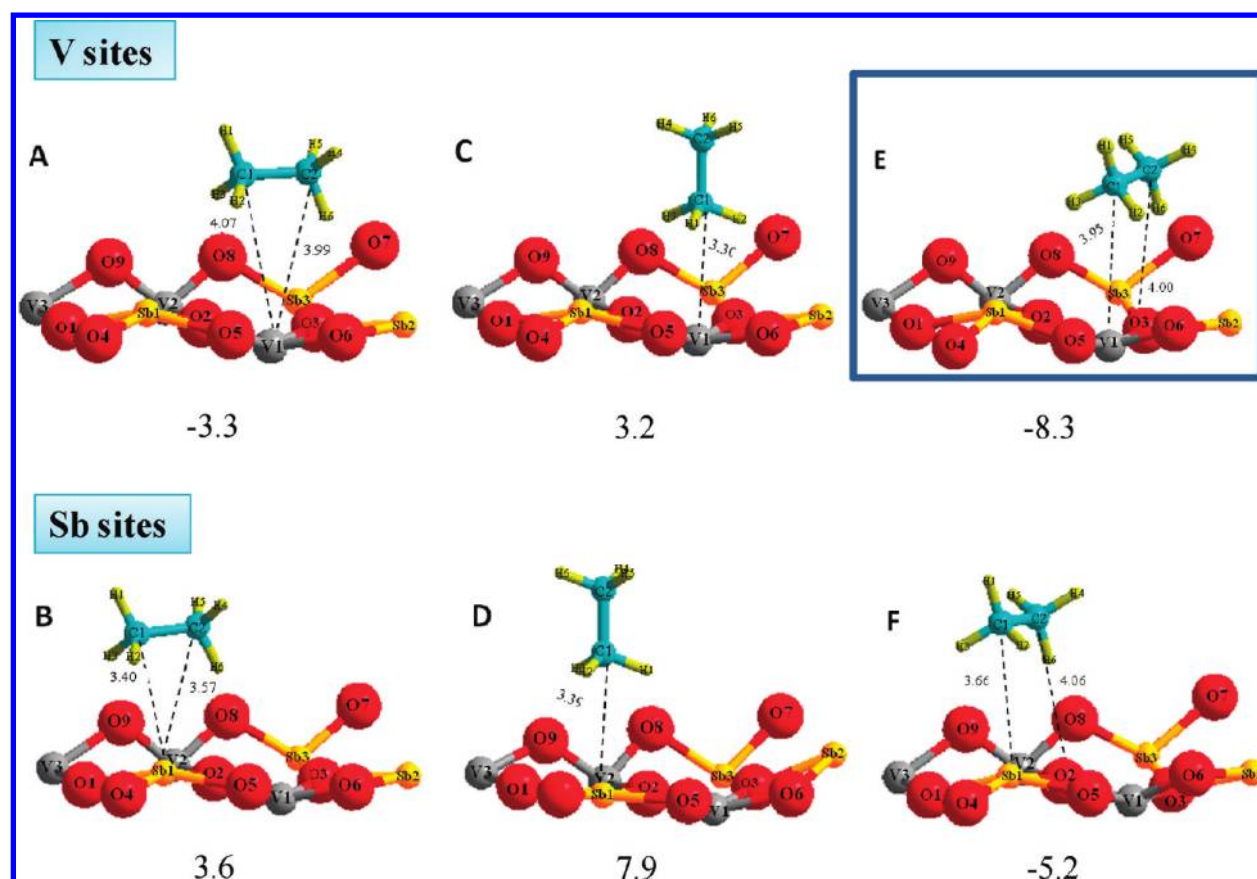


Figure 4. Optimized structures for ethane adsorption on the (110) vanadium antimonate oxide surface. (A) $\text{H}_2\text{C}=\text{V1}=\text{CH}_2$, (B) $\text{H}_2\text{C}=\text{Sb1}=\text{CH}_2$, (C) $\text{V1}-\text{CH}_2$, (D) $\text{Sb1}-\text{CH}_2$, (E) $\text{V1}-\text{O}$, and (F) $\text{Sb1}-\text{O}$. Selected geometrical parameters (bond lengths) are shown in Å and adsorption energy in kJ/mol.

to adsorb weakly on the $\text{V1}-\text{O}$ site. The data also indicate that the adsorption of ethane, that is a closed-shell saturated hydrocarbon, is less favored than that observed for the ethylene molecule since the preferred adsorption site for ethane and ethylene is the same. This would lead to a quasi-equilibrium between adsorption and desorption processes of both molecules under reaction conditions. Ethylene can be formed (as a final product or as an intermediate) during both oxidation and ammoxidation reactions. The former is run in the presence of ammonia. The preferred adsorption of ammonia occurs at the same $\text{V1}-\text{O}$ site, with an adsorption energy of -61.78 kJ/mol (-14.78 kcal/mol).^{16,17} Thus, the theoretical calculations suggest that ammonia displaces ethane and ethylene from their adsorption sites. This is consistent with the much higher selectivity to ethylene in the presence of ammonia since ethylene would be readily displaced. The theoretical calculations also indicate that the VSbO_4 trirutile catalysts should not be active for ethane/ethylene ammoxidation, in agreement with the experimental results (Figure 2).

Figures 5 and 6 show the optimized structures for the different propylene and propane adsorptions considered. The corresponding adsorption energies and bond lengths are listed in Table 1. Two modes for the more stable adsorptions have been considered, one via the central methylene carbon (C2) and another via the terminal methyl (C1); two kinds of approaches of the propylene to the surface of the rutile phase have also been considered: parallel and perpendicular. The perpendicular adsorption of propylene on V1 and Sb1 sites, with adsorption energies of -0.2 kJ/mol on the V site and 13.2

kJ/mol on the Sb site, is not favored (Figure 5C and Figure 5D). The calculated adsorption energy for the parallel approaches on the V1 and Sb1 sites are quite similar, with -19.3 and -19.9 kJ/mol adsorption energies, respectively (Table 2) (Figure 5A and Figure 5B), for the adsorption of the C2 and C1 groups in the same site and -13.1 and -13.6 kJ/mol (Figure 5E and Figure 5F) for the adsorption in two sites. In any case, the values are quite similar for the adsorption on both V and Sb sites, the adsorption of C2 and C1 groups being more favored on the same site. Thus, under ODH reaction conditions, the parallel adsorption of the propylene molecule can take place on both manners. NH_3 very favorably adsorbs on V1 and Sb1 sites, with values of -61.7 and -25.1 kJ/mol (-14.78 and -6.01 kcal/mol), respectively.^{16,17} Thus, ammonia would adsorb on V1 sites during ammoxidation, whereas propylene can compete with ammonia for the adsorption on the Sb1 sites since the adsorption energies are closer.

Figure 6 shows the possible adsorptions that have been considered for propane on the rutile surface. The calculated adsorption energies and bond lengths are shown in Table 1. Also in this case two parallel approaches are possible on both V1 and Sb1 sites (Figure 6A,B,E,F) and two perpendicular adsorptions on the V1 and Sb1 sites (Figure 6C and D). The adsorption energies for the possible geometries of adsorption clearly indicate that the adsorption of propane is favored on vanadium sites, whereas it is most unlikely on antimony sites. Thus, the adsorption of propane is only favored on vanadium sites, which is possible during ODH reaction. However, ammonia adsorbs much more strongly on these sites.^{16,17}

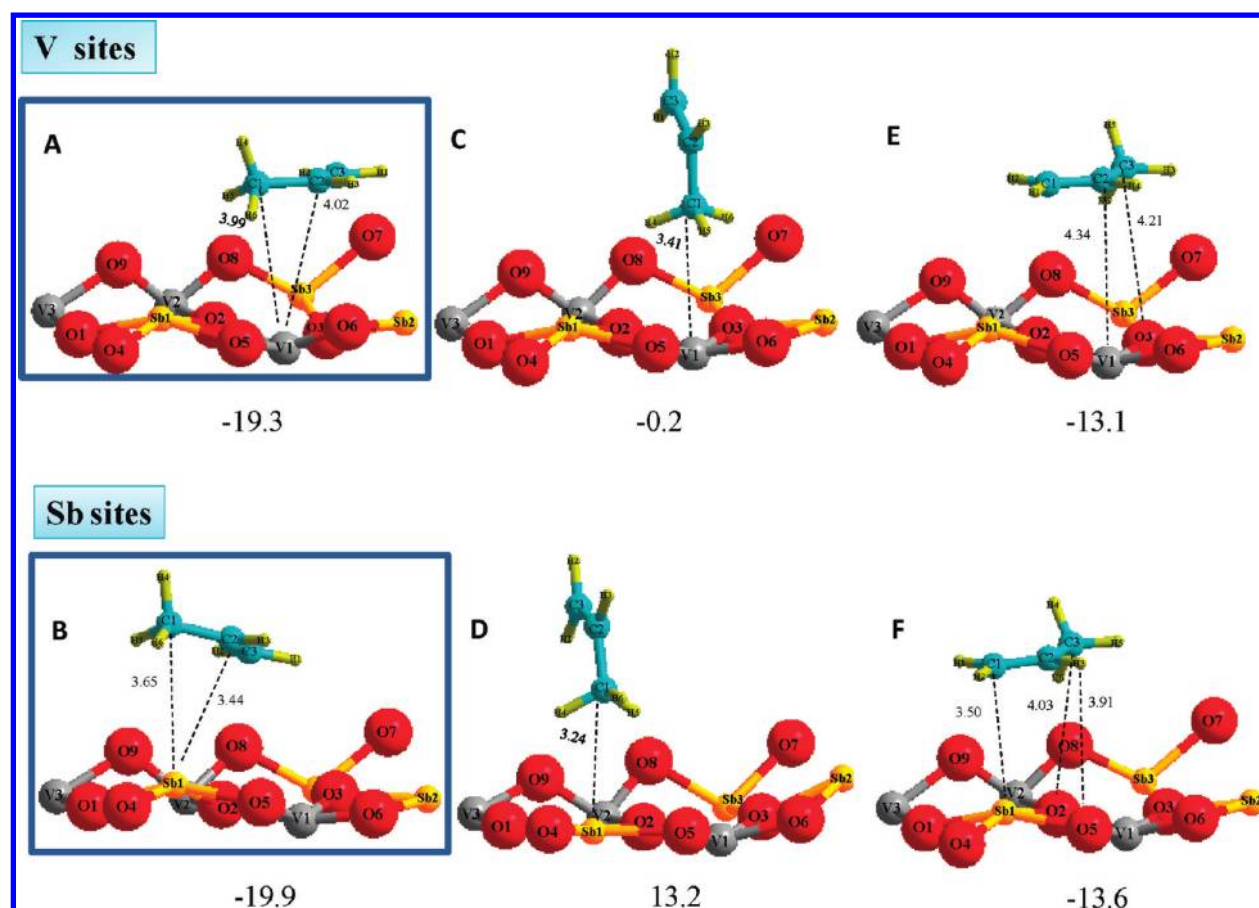


Figure 5. Optimized structures for propylene adsorption on the (110) vanadium antimonate oxide surface. (A) $\text{H}_3\text{C}-\text{V1}-\text{CH}_3$, (B) $\text{H}_3\text{C}-\text{Sb1}-\text{CH}_3$, (C) $\text{V1}-\text{CH}_3(\text{perp})$, (D) $\text{Sb1}-\text{CH}_3(\text{perp})$, (E) $\text{V1}-\text{C1}$, (F) $\text{Sb1}-\text{C1}$. Selected geometrical parameters (bond lengths) are shown in Å and adsorption energy in kJ/mol.

Therefore, during propane ammoxidation competitive adsorption of NH_3 would prevent propane adsorption on the rutile vanadium sites. However, Raman spectra during ammoxidation evidence the presence of adsorbed alkoxide species,^{14,15} and deuterium isotopic exchange demonstrates that propane activation occurs at its intermediate methylene carbon site.²⁹ This fact would explain the need of dispersed vanadium oxide species in the Sb–V–O catalysts for propane ammoxidation since such species have been identified on the surface of the Sb–V–O catalysts by Raman spectroscopy.^{9,14,15} Furthermore, stoichiometric vanadium antimonate hardly converts propane to acrylonitrile, and *operando* Raman-GC spectra show that there are almost no visible vanadium alkoxide species. This is consistent with the relevance of molecularly dispersed vanadium oxide species, which is actually known to activate propane to propylene via the methylene site, as confirmed by the kinetic isotope effect.³⁰ VO_x redox sites activate hydrocarbon molecules,^{15,31} and these sites have been pointed out as active for the transformation of propane into propylene,³² which is the first step during the propane ammoxidation;^{33–35} for instance, $\text{V}-\text{OC}$ and $\text{VO}-\text{C}$ vibrations, of adsorbed alkoxy species, have been identified with *operando* Raman-GC experiments during the ammoxidation reaction.^{13,28} Such studies show that the catalysts with dispersed VO_x species form vanadium alkoxide species and exhibit the best performance for propane ammoxidation.^{9,14,28,36} At high Sb/V ratios, no excess vanadium species remain, and the yield to acrylonitrile decreases, in agreement with the data shown in

Figure 2, which shows that the catalyst with antimony excess delivers much lower propane and ethane conversion values, either for ODH or ammoxidation reactions. Thus, dispersed vanadium oxide species must be involved in the first step of hydrocarbon activation for both oxidative dehydrogenation and for ammoxidation. This step forms propylene. Surface vanadium sites at the rutile phase would provide $-\text{NH}_2$ species for the next step: nitrogen insertion. The adsorption of propylene is possible on such sites, even in the presence of ammonia, and the ammonia adsorption is possible on the vanadium site of the rutile; thus, the VSbO_4 surface can have neighboring propylene and ammonia molecules. This would enable insertion of nitrogen in the propylene molecule for the synthesis of acrylonitrile (Scheme 1). Thus, the presence of both VO_x and VSbO_4 sites appears necessary to obtain active and selective catalysts for the propane transformation into acrylonitrile. On the basis of literature data, there should be a population balance between surface vanadium and antimony species. An excess of vanadium would form segregated crystalline V_2O_5 , which catalyzes the selective oxidation of NH_3 into N_2 ³⁷ and increases the selectivity to total oxidation products (CO and CO_2).⁹

Figure 7 shows possible adsorptions that have been considered for the acrylonitrile molecule on the rutile surface. The adsorption of this molecule on the Sb1 site is not favored, but it is on the V1 site with an adsorption energy of -30.4 kJ/mol (Table 1). Considering that during ammoxidation conditions the V1 site is blocked by ammonia (-61.7 vs

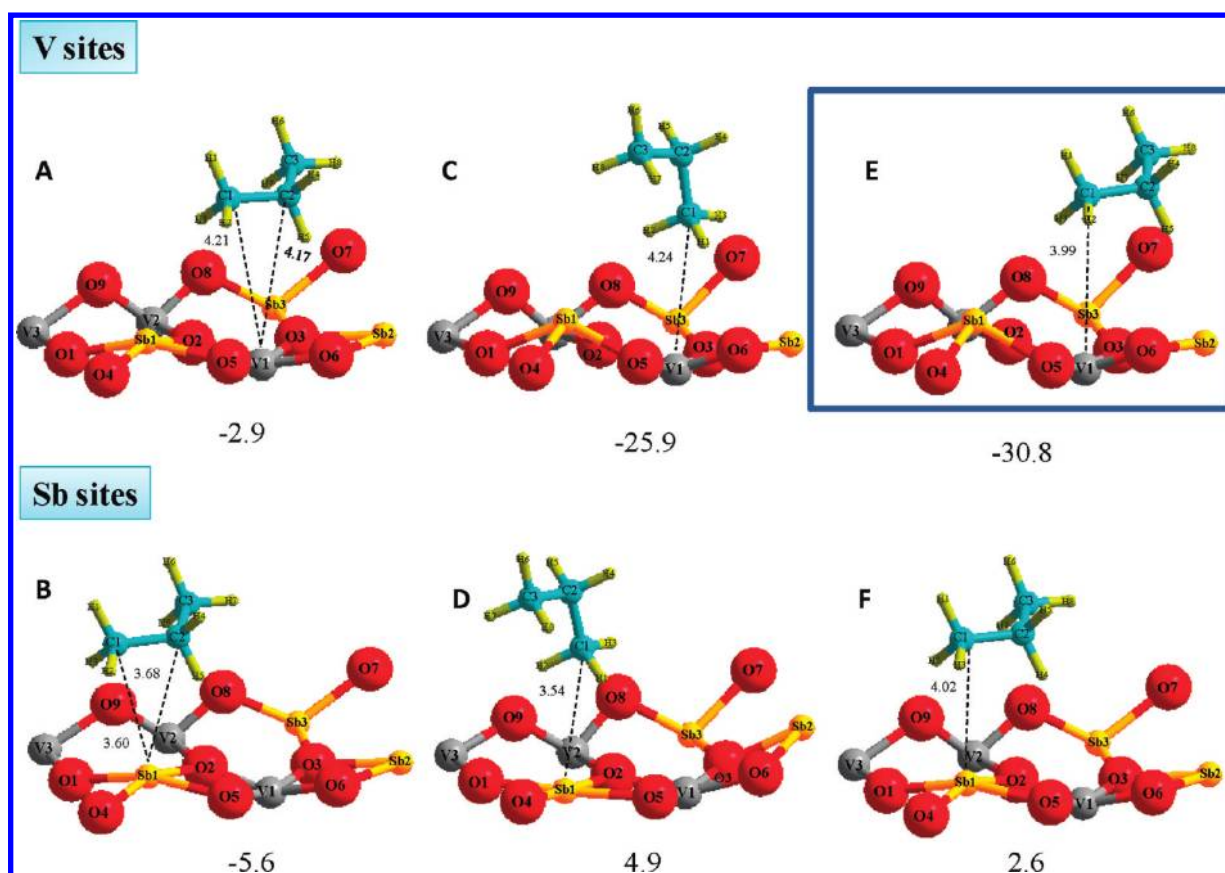


Figure 6. Optimized structures for propane adsorption on the (110) vanadium antimonate oxide surface. (A) $\text{CH}_3\text{-V1-CH}_2$, (B) $\text{CH}_3\text{-V1-CH}_2$, (C) V1-CH_3 (perp), (D) Sb1-CH_3 (perp), (E) V1-CH_3 (paral), (F) Sb1-CH_3 (paral). Selected geometrical parameters (bond lengths) are shown in Å and adsorption energy in kJ/mol.

-30.4 kJ/mol), the formation of the acrylonitrile product, as well as its easy desorption (calculated $E_{\text{ads}} = 5.5$ kJ/mol), takes place on the Sb1 sites. These data are coherent with the reaction scheme proposed (Scheme 1), and the easy desorption of acrylonitrile is consistent with its high selectivity (Figure 2).

Quantum-Chemical Calculations on the Defective Slab. The adsorption energies and bond lengths for the adsorption modes on a cation-defective slab are shown in Table 2 (figures shown in the Supporting Information section). Through the comparison of the adsorption energies calculated with and without cationic vacancies, it is clear that the adsorption of all the studied molecules are more favored on the site close to the vacancy. These results confirm the described experimental evidence that the rutile VSbO_4 presents a better activity performance due to the presence of cationic vacancies.^{13,14} Computational calculation of electronic states upon doping the VSbO_4 trirutile lattice with titanium ions by Irigoyen et al. suggests that it induces oxidation of vanadium sites, and this work suggests that a such defect induced by doping makes the catalyst more reactive.³⁸ Similarly, a computational and in situ Raman study by Brazdil and Stair also shows that titanium stabilizes vanadium in the vanadium antimonate rutile structure.³⁹ In addition, their in situ Raman study of titanium-doped VSbO_4 shows that the two-coordinate oxygen at cation vacancy sites disappears under reducing conditions and returns upon reoxidation. This suggests that this lattice oxygen is related to catalytic activity. Specifically, ethane and ethylene remarkably increase their adsorption energy on both V and Sb sites nearly 3–4 times compared to the

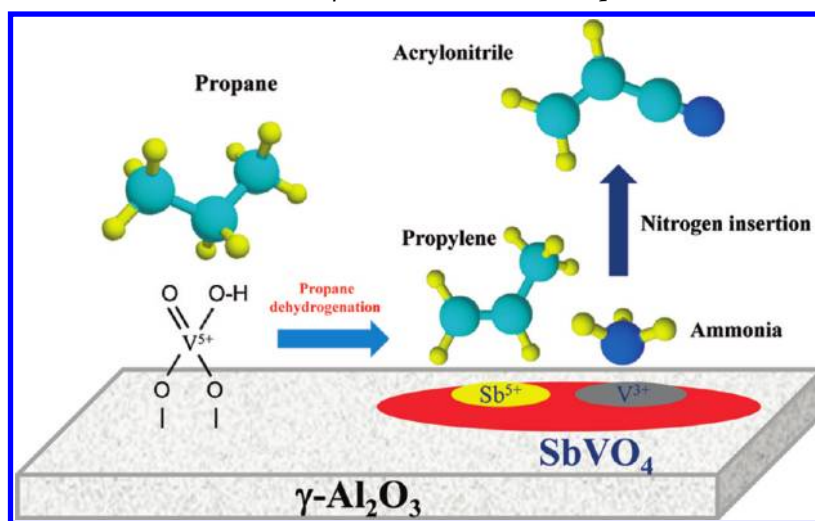
stoichiometric slab. Propylene increases its adsorption energy 1.5–2 times compared to the stoichiometric slab; propane increases adsorption on Sb sites; while that on V sites remains almost unchanged. It is difficult to control the exact number of vacancies in a real rutile structure, even more when these cationic vacancies are appearing and disappearing under reaction conditions,¹⁸ leading to an equilibrium population at each reaction condition. That changing distribution of states prevents proposing a detailed mechanism from the calculated adsorption energies. In any case, all the adsorption energies are more exothermic when the vacancy is created and the tendency as regards the preferred adsorption site, and the different adsorbate relative adsorption energy is the same as that observed without vacancies.

The fact that the cationic vacancies enhance ammonia and hydrocarbon adsorption explains the role of dopants in enhancing the catalytic properties of the Sb–V–O catalytic system since these create cationic vacancies. Cavani and co-workers have reported the effect of the incorporation of different elements to the rutile structure,⁴⁰ and they have described how the incorporation of dopants such as Sn or Nb modified considerably the chemical–physical and reactivity properties of samples, causing an increase of rutile crystallinity and a decrease of the specific surface area. The effect of doping with titanium promotes reactivity.³⁹ These trends are in line with previous results reported by some of us,^{41,42} which showed how the incorporation of the dopant (by using the appropriate amount of dopant and also the synthesis method) could

Table 2. Adsorption Energies of Ammonia, Ethane, Ethylene, Propane and Propylene on the (110) Vanadium Antimonate Oxide Surface with Cationic Vacancies

adsorption site	molecule	adsorption energy (kJ/mol)		bond lengths (Å)	
		V1 site	Sb2 site	V1 site	Sb2 site
M-vac-NH ₃	ammonia	−129.6(7A)	−85.3(7B)	V1-N; 2.16	Sb2-N; 2.22
M-vac-NH ₂	ammonia	−68.7(7C)	−94.7(7D)	V1-N; 1.85	Sb2-N; 2.04
M-vac-NH	ammonia	13.8(7E)	−47.1(7F)	V1-N; 1.66	Sb2-N; 1.81
H ₂ C=M-vac=CH ₂	ethylene	−39.9(8A)	−20.8(8B)	V1-C1; 3.39	Sb2-C1; 3.33
				V1-C2; 3.49	Sb2-C2; 3.29
M-vac-CH ₂ (perp)	ethylene	−37.7(8C)	19.4(8D)	V1-C1; 3.08	Sb2-C1; 3.43
M-vac-O	ethylene	−22.6(8E)	−25.5(8F)	V1-C1; 2.85	Sb2-C2; 2.95
				O3-C2; 2.98	O2-C2; 2.68
H ₃ C-M-vac-CH ₃	ethane	−29.3(9A)	−28.0(9B)	V1-C1; 4.08	Sb2-C1; 3.74
				V1-C2; 4.16	Sb2-C2; 3.78
M-vac-CH ₃ (perp)	ethane	−22.5(9C)	−25.2(9D)	V1-C1; 3.23	Sb2-C1; 3.28
M-vac-O	ethane	−24.0(9E)	−25.3(9F)	V1-C1; 4.06	Sb2-C1; 3.98
				O3-C2; 3.82	O2-C2; 3.76
H ₃ C-M-vac-CH	propylene	−27.6(10A)	−33.4(10B)	V1-C1; 4.02	Sb2-C1; 3.68
				V1-C2; 3.86	Sb2-C2; 3.51
M-vac-CH ₃ (perp)	propylene	−19.4(10C)	−25.2(10D)	V1-C1; 2.96	Sb2-C1; 2.99
H ₂ C-M-vac-C	propylene	−39.1(10E)	−28.9(10F)	V1-C2; 3.79	Sb2-C2; 3.50
				V1-C3; 3.65	Sb2-C3; 3.48
					Sb1-C3; 3.48
H ₃ C-O7	propylene	−22.8(11) ^a		O7-C1; 3.33	
H ₃ C-M-vac-CH ₂	propane	−29.3(12A)	−27.5(12B)	O2-C1; 4.02	Sb2-C2; 3.85
				V1-C2; 4.22	O3-C1; 4.06
				O3-C3; 3.92	
M-vac-CH ₃ (perp)	propane	−19.3(12C)	−25.9(12D)	V1-C1; 3.13	Sb2-C1; 3.33
M-vac-CH ₃ (paral)	propane	−22.5(12E)	−27.6(12F)	V1-C1; 4.29	Sb2-C1; 3.78

^aPropylene perpendicular interactions on the O7-atom of the (110)-SbVO₄ slab surface with cationic vacancies.

Scheme 1. Proposed Mechanism with VO_x and VSbO₄ Active Sites for the Propane Transformation into Acrylonitrile

modulate the cation vacancies in the rutile VSbO₄ structure, with the objective of tuning its catalytic properties.

CONCLUSIONS

Combined theoretical and experimental studies bring rationale on the reactivity of VSbO₄-based catalysts for ethane, propane, and ammonia activation and about the role of defects. VSbO₄-based catalysts are more efficient to activate propane than ethane and account for the much better performance of this system during propane ammoxidation than during ethane ammoxidation. Theoretical calculations show how ethane and

ethylene adsorb weakly on the slab, explaining why the catalysts are hardly active during both ODH and ammoxidation reactions. The case for propane and propylene is different since the adsorption of both is more favorable than that of ethane and ethylene. Moreover, adsorption is possible at different sites, explaining why these materials are active during propane ODH. A plausible scenario for the ammoxidation reaction would be the following: ammonia adsorbs favorably on vanadium sites, while antimony sites are accessible for propylene (but not for ethylene). Thus, during ammoxidation, molecularly dispersed VO_x species transform the propane

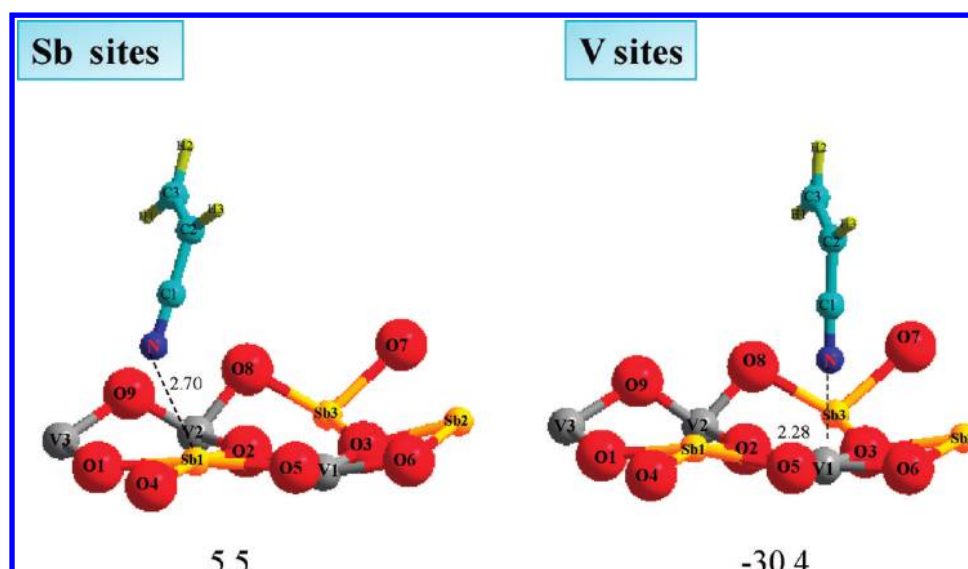


Figure 7. Optimized structures for acrylonitrile adsorption on the (100) vanadium antimonate surface. Selected geometrical parameters (bond lengths) are shown in Å and adsorption energy in kJ/mol.

molecule into propylene. Further steps involve the coadsorption of the intermediate propylene together with the ammonia molecule on the VSbO₄ rutile and subsequent insertion of the nitrogen atom into the propylene molecule, leading to the desired nitrile product.

The DFT calculations over the rutile structure with cationic vacancies also show that all the adsorption modes become more exothermic upon defect generation. This would explain why defective systems are found to be catalytically more active than the stoichiometric ones. In summary, we may say that catalysts are like people: *defects make them interesting*.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

Figures 8–13. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: miguel.banares@csic.es. Tel.: +34-91-585-4788.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

COST action D36 (WG D36/0006/06), EULANEST (MICINN PIM2010EEU-00138, 042 CERENH2), the Spanish Ministry of Science and Innovation (Grant CTQ2008/02461/PPQ), and HPC-EUROPA2 (project 228398) are acknowledged for financial support. E. Rojas thanks CONACYT (México) and ICyTDF (México) for her predoctoral fellowship. M.C. is grateful to Institut Universitaire de France IUF for a junior position.

■ REFERENCES

- (1) Brazdil, J. F. *Top. Catal.* **2006**, 38, 289.
- (2) Cavani, F.; Ballarini, N.; Cericola, A. *Catal. Today* **2007**, 127, 113.
- (3) Grasseli, R. K. *Top. Catal.* **2002**, 21, 79.
- (4) Rojas, E.; Guerrero-Pérez, M. O.; Bañares, M. A. *Catal. Commun.* **2009**, 10, 1555.
- (5) Li, K. T.; Shyu, N. S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1480.
- (6) Zhang, H.; Zhang, J.; Sun, K.; Feng, Z.; Ying, P.; Li, C. *Catal. Lett.* **2006**, 106, 89.
- (7) Guerrero-Pérez, M. O.; Janas, J.; Machej, T.; Haber, J.; Lewandowska, A. E.; Fierro, J. L. G.; Bañares, M. A. *Appl. Catal. B: Environ.* **2007**, 71, 85.
- (8) Shishido, T.; Inoue, A.; Konishi, T.; Matsuura, I.; Takehira, K. *Catal. Lett.* **2000**, 68, 215.
- (9) Guerrero-Pérez, M. O.; Fierro, J. L. G.; Vicente, M. A.; Bañares, M. A. *J. Catal.* **2002**, 206, 339.
- (10) Guerrero-Pérez, M. O.; Rivas-Cortés, J. L.; Delgado Oyagüe, J. A.; Fierro, J. L. G.; Bañares, M. A. *Catal. Today* **2008**, 139, 202.
- (11) Guerrero-Pérez, M. O.; Bañares, M. A. *ChemSusChem* **2008**, 1 (6), 511.
- (12) Calvino-Casilda, V.; Guerrero-Pérez, M. O.; Bañares, M. A. *Green Chem.* **2009**, 11, 939.
- (13) Centi, G.; Marchi, F.; Perathoner, S. *Appl. Catal., A* **1997**, 149, 225.
- (14) Guerrero-Pérez, M. O.; Bañares, M. A. *Chem. Commun.* **2002**, 12, 1292.
- (15) Guerrero-Pérez, M. O.; Kim, T.; Bañares, M. A.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 16858.
- (16) Rojas, E.; Calatayud, M.; Guerrero-Pérez, M. O.; Bañares, M. A. *Catal. Today* **2010**, 158, 178.
- (17) Rojas, E.; Calatayud, M.; Guerrero-Pérez, M. O.; Bañares, M. A. *Catal. Today* **2012**, in press; DOI: 10.1016/j.cattod.2010.03.071.
- (18) Landa-Cánovas, A. R.; García-García, F. J.; Hansen, S. *Catal. Today* **2010**, 158, 156.
- (19) Guerrero-Pérez, M. O.; Bañares, M. A. *Catal. Today* **2004**, 96, 265.
- (20) Hansen, S.; Stahl, K.; Nilsson, R.; Andersson, A. *J. Solid State Chem.* **1993**, 102, 340.
- (21) Landa-Cánovas, A. R.; Nilsson, J.; Hansen, S.; Stahl, K.; Andersson, A. *J. Solid State Chem.* **1995**, 116, 377.
- (22) Mikolajska, E.; Rojas García, E.; López Medina, R.; Lewandowska, A. E.; Fierro, J. L.G.; Bañares, M. A. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, 404, 93.
- (23) Bañares, M. A. *Adv. Mater.* **2011**, DOI: 10.1002/adma.201101803.
- (24) Bañares, M. A. *Catal. Today* **2005**, 100, 71.
- (25) Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 558.
- (26) Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 14251.
- (27) Messina, S.; Juan, A.; Larrondo, S.; Irigoyen, B.; Amadeo, N. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254, 5837.

- (28) Guerrero-Pérez, M. O.; Bañares, M. A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1315.
- (29) Brazdil, L. C.; Ebner, A. M.; Brazdil, J. F. *J. Catal.* **1996**, *163*, 117–121.
- (30) Cheng, K.; Iglesia, E.; Bell, A. T. *J. Catal.* **2000**, *192*, 197.
- (31) Bañares, M. A. *Catal. Today* **1999**, *51*, 319.
- (32) Rozanska, X.; Sauer, J. *Int. J. Quantum Chem.* **2008**, *108*, 2223.
- (33) Centi, G.; Grasselli, R. K.; Trifirò, F. *Catal. Today* **1992**, *13*, 661.
- (34) Sokolovski, V. D.; Davydov, A. A.; Ovsitse, O. Y. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1995**, *37*, 425.
- (35) Guerrero-Pérez, M. O.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G.; Bañares, M. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 4537.
- (36) Guerrero-Pérez, M. O.; Fierro, J. L. G.; Vicente, M. A.; Bañares, M. A. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6621.
- (37) Centi, G.; Mazzoli, P. *Catal. Today* **1996**, *28*, 351.
- (38) Irigoyen, B.; Juan, A.; Larrondo, S.; Amadeo, N. *Catal. Today* **2005**, *40*, 107.
- (39) Xiong, G.; Sullivan, V. S.; Stair, P. C.; Zajac, G. W.; Trail, S. S.; Kaduk, J. A.; Golab, J. T.; Brazdil, J. F. *J. Catal.* **2005**, *230*, 317.
- (40) Ballarini, N.; Cavani, F.; Marion, P.; Tonielli, N.; Trifirò, F. *Catal. Today* **2009**, *142*, 170.
- (41) Guerrero-Pérez, M. O.; Fierro, J. L. G.; Bañares, M. A. *Catal. Today* **2006**, *118*, 366.
- (42) Guerrero-Pérez, M. O.; Martínez-Huerta, M. V.; Fierro, J. L. G.; Bañares, M. A. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *298*, 1.

Supporting information

SUPPORTING INFORMATION

FIGURE 8. Optimized structures for intermediates during ammonia activation on the (110) Vanadium Antimonate Oxide Surface with cationic vacancies, A) V1-vac-NH₃, B) Sb2-vac-NH₃, C) V1-vac-NH₂, D) Sb2-vac-NH₂, E) V1-vac-NH, F) Sb2-vac-NH. Selected geometrical parameters (bond lengths) are shown in Å and adsorption energy in kJ/mol.

FIGURE 9. Optimized structures for ethylene adsorption on the (110) Vanadium Antimonate Oxide Surface with cationic vacancies, A) H₂C-V1-vac-CH₂, B) H₂C-Sb1-vac-CH₂, C) V1-vac-CH₂, D) Sb1-vac-CH₂, E) V1-vac-O and F) Sb1-vac-O. Selected geometrical parameters (bond lengths) are shown in Å.

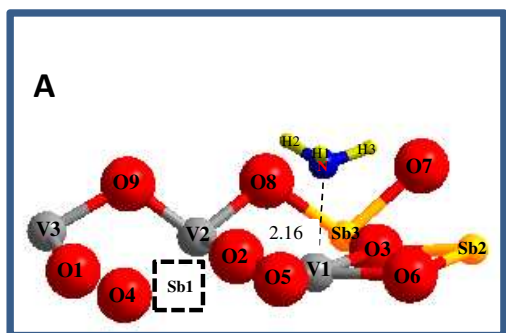
FIGURE 10. Optimized structures for ethane adsorption on the (110) Vanadium Antimonate Oxide Surface with cationic vacancies, A) H₂C = V1-vac = CH₂, B) H₂C = V1-vac = CH₂, C) V1-vac-CH₂, D) Sb2-vac-CH₂, E) V1-vac-O and F) Sb2-vac-O. Selected geometrical parameters (bond lengths) are shown in Å.

FIGURE 11. Optimized structures for propylene adsorption on the (110) Vanadium Antimonate Oxide Surface with cationic vacancies, A) H₃C-V1-vac-H, B) H₃C-Sb2-vac-CH, C) V1-vac-CH₃(perp), D) Sb2-vac-CH₃(perp), E) V1-vac-C1, F) Sb2-vac-C1. Selected geometrical parameters (bond lengths) are shown in Å.

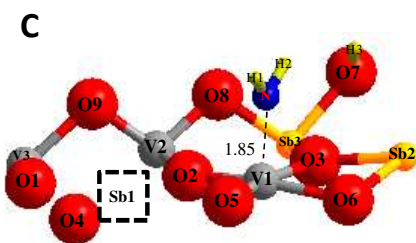
FIGURE 12. Optimized structures for perpendicular propylene adsorption on the (110) Vanadium Antimonate Oxide Surface with cationic vacancies.

FIGURE 13. Optimized structures for propane adsorption on the (110) Vanadium Antimonate Oxide Surface with cationic vacancies, A) CH₃-V1-vac-CH₂, B) CH₃-V1-vac-CH₂, C) V1-vac-CH₃ (perp), D) Sb2-vac-CH₃ (perp), E) V1-vac-CH₃ (paral), F) Sb2-vac-CH₃ (paral). Selected geometrical parameters (bond lengths) are shown in Å.

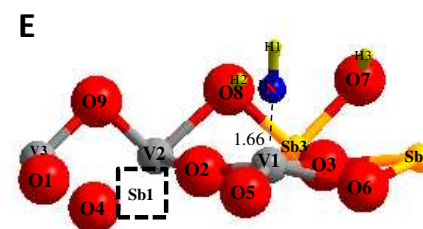
V sites



-129.6

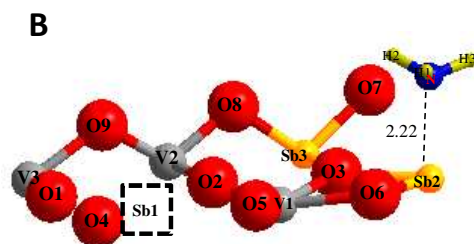


-68.7

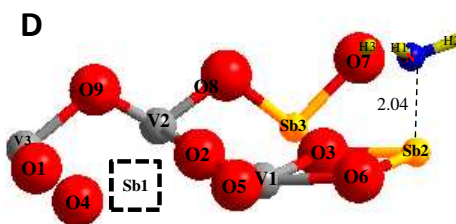


13.8

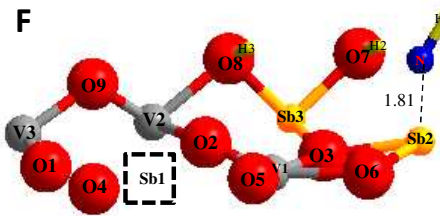
Sb sites



-85.3



-94.7



-47.1

Figure 8. Optimized structures for intermediates during ammonia activation on the (110) Vanadium Antimonate Oxide Surface with cationic vacancies, A) V1-vac-NH₃, B) Sb2-vac-NH₃, C) V1-vac-NH₂, D) Sb2-vac-NH₂, E) V1-vac-NH, F) Sb2-vac-NH. Selected geometrical parameters (bond lengths) are shown in Å and adsorption energy in kJ/mol.

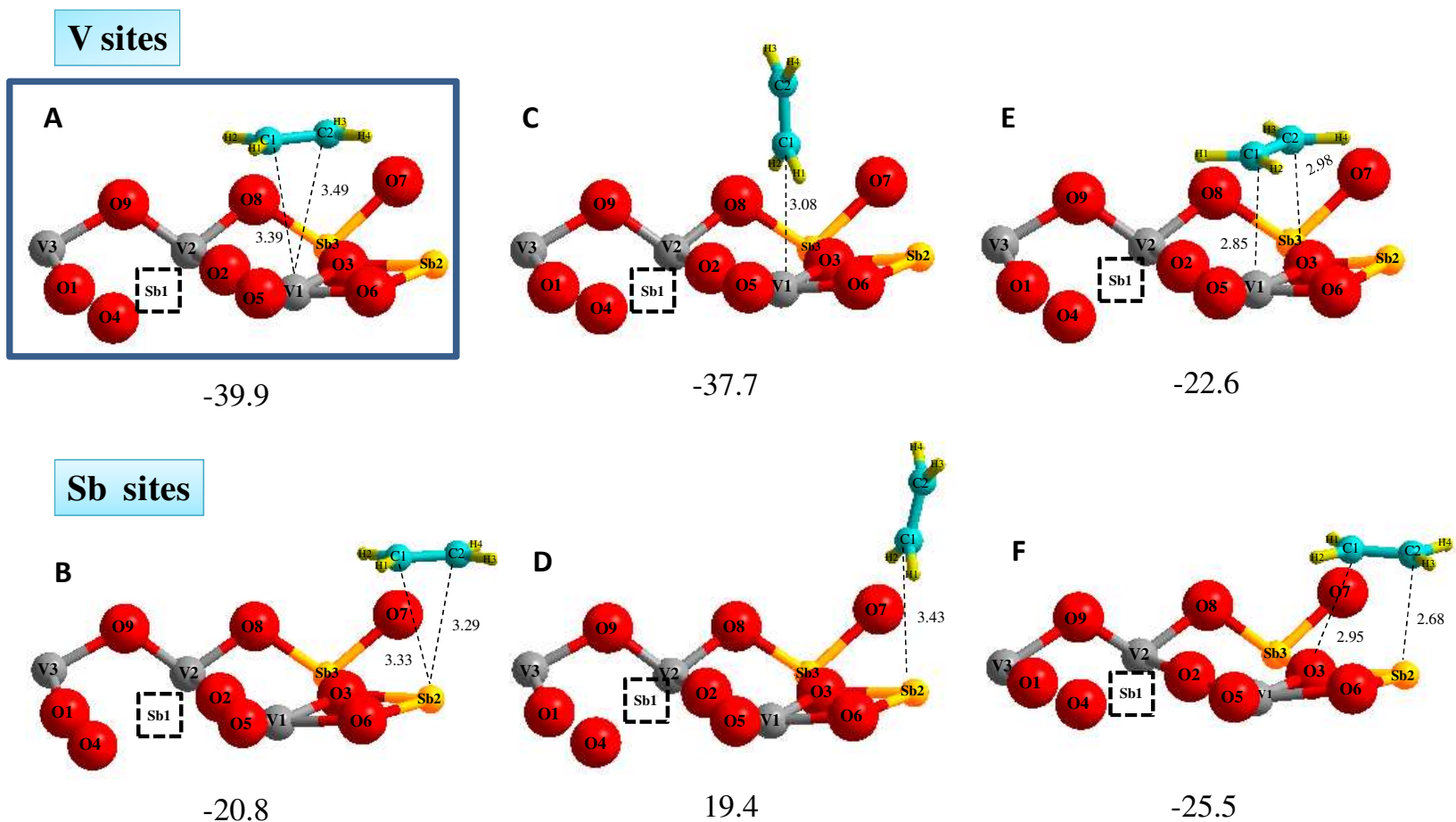
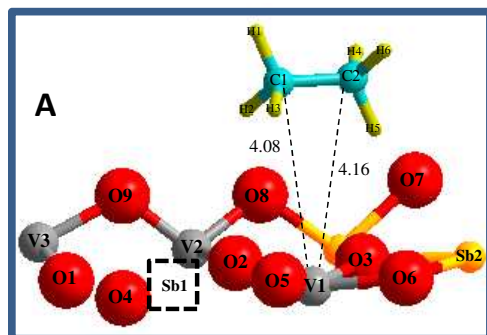
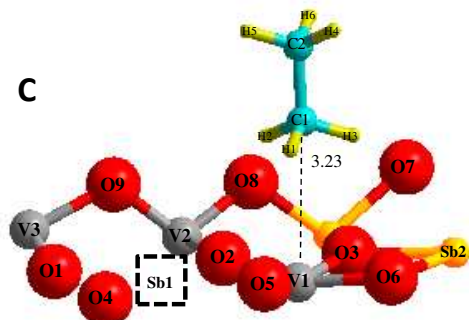


Figure 9. Optimized structures for ethylene adsorption on the (110) Vanadium Antimonate Oxide Surface with cationic vacancies, A) $\text{H}_2\text{C-V1-vac-CH}_2$, B) $\text{H}_2\text{C-Sb1-vac-CH}_2$, C) V1-vac-CH_2 , D) Sb1-vac-CH_2 , E) V1-vac-O and F) Sb1-vac-O . Selected geometrical parameters (bond lengths) are shown in Å

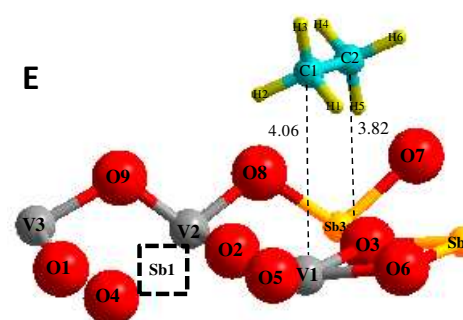
V sites



-29.3

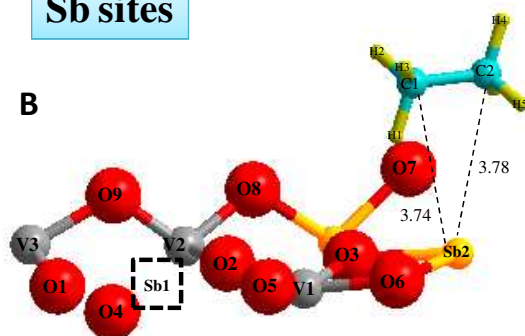


-22.5

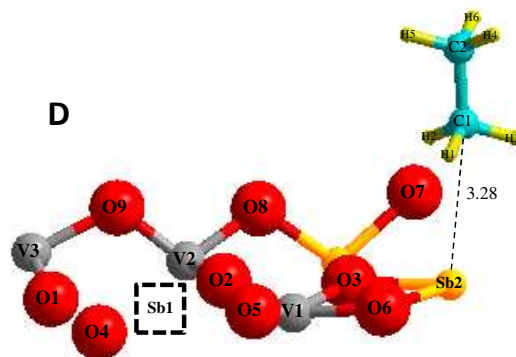


-24.0

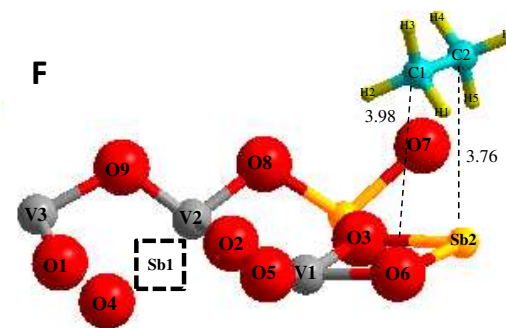
Sb sites



-28.0



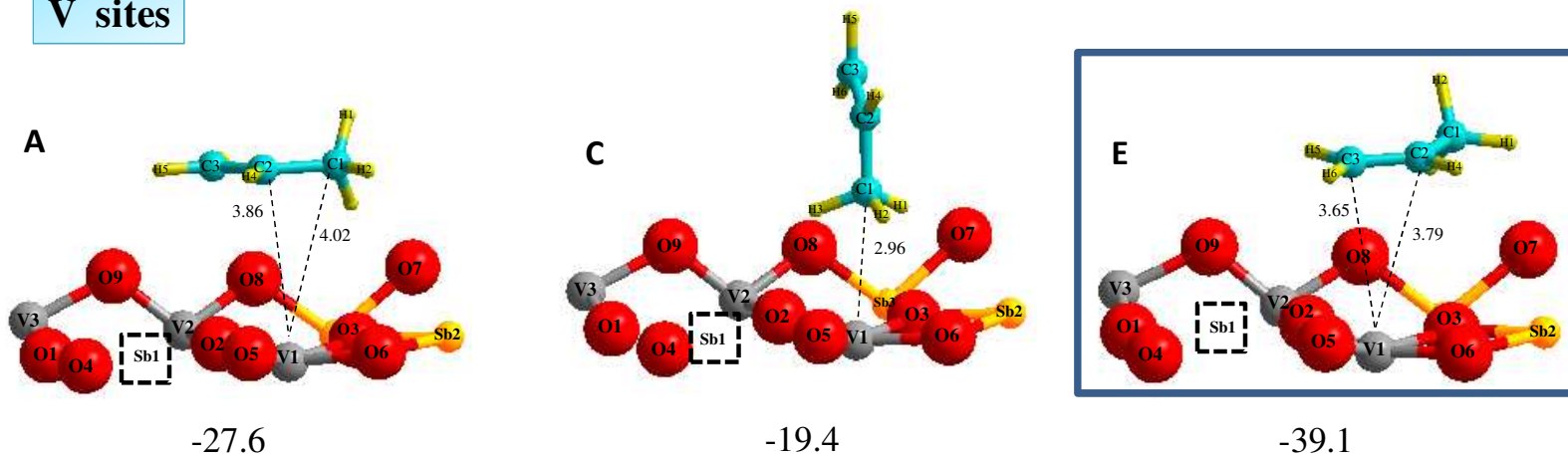
-25.2



-25.3

Figure 10. Optimized structures for ethane adsorption on the (110) Vanadium Antimonate Oxide Surface with cationic vacancies, A) $\text{H}_2\text{C} = \text{V1-vac} = \text{CH}_2$, B) $\text{H}_2\text{C} = \text{V1-vac} = \text{CH}_2$, C) V1-vac-CH_2 , D) Sb2-vac-CH_2 , E) V1-vac-O and F) Sb2-vac-O Selected geometrical parameters (bond lengths) are shown in Å.

V sites



Sb sites

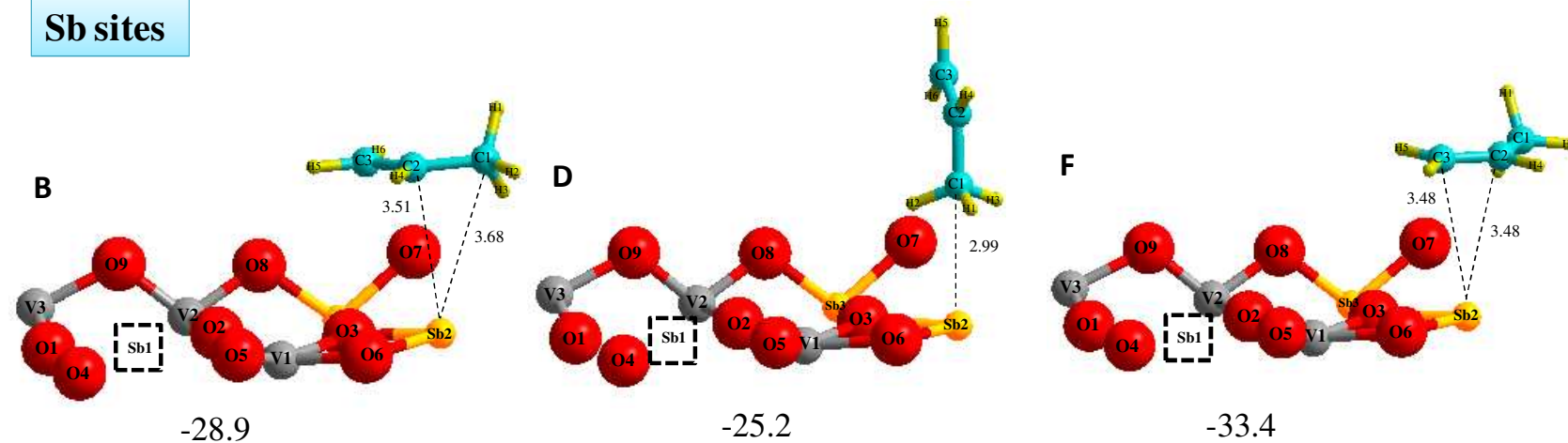


Figure 11. Optimized structures for propylene adsorption on the (110) Vanadium Antimonate Oxide Surface with cationic vacancies, A) $\text{H}_3\text{C-V1-vac-H}$, B) $\text{H}_3\text{C-Sb2-vac-CH}$, C) $\text{V1-vac-CH}_3(\text{perp})$, D) $\text{Sb2-vac-CH}_3(\text{perp})$, E) V1-vac-C1 , F) Sb2-vac-C1 . Selected geometrical parameters (bond lengths) are shown in Å.

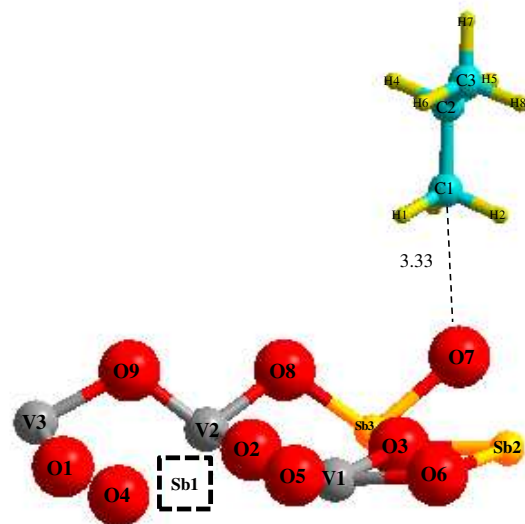
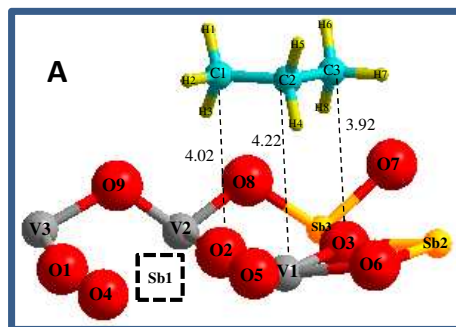
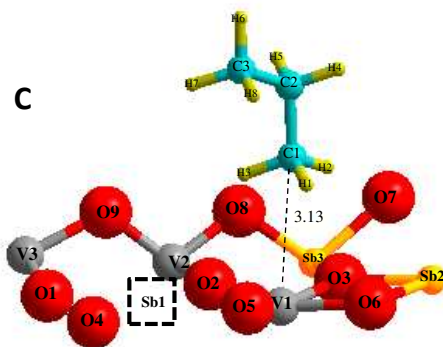


Figure 12. Optimized structures for perpendicular propylene adsorption on the (110) Vanadium Antimonate Oxide Surface with cationic vacancies.

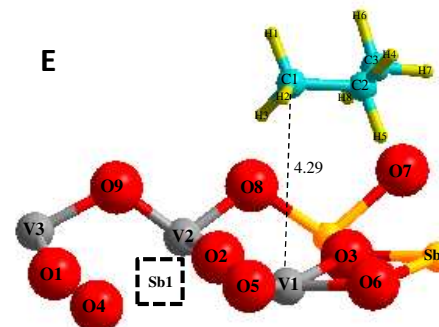
V sites



-29.3

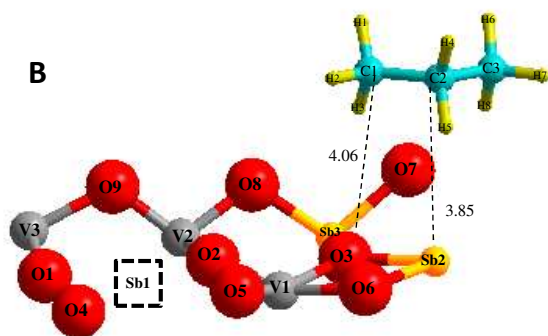


-19.3

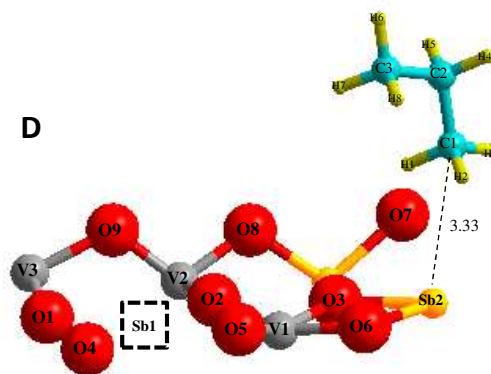


-22.5

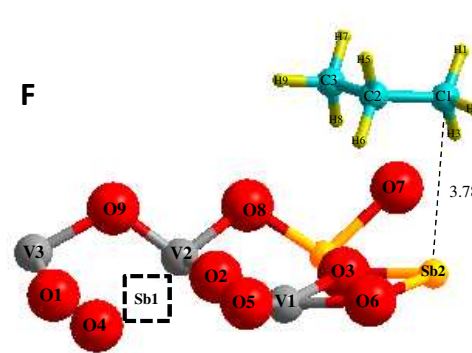
Sb sites



-27.5



-25.9



-27.6

Figure 13. Optimized structures for propane adsorption on the (110) Vanadium Antimonate Oxide Surface with cationic vacancies, A) CH₃-V1-vac-CH₂, B) CH₃-V1-vac-CH₂, C) V1-vac-CH₃ (perp), D) Sb2-vac-CH₃ (perp), E) V1-vac-CH₃ (paral), F) Sb2-vac-CH₃ (paral). Selected geometrical parameters (bond lengths) are shown in Å

4.2 Catalizadores másicos de níquel-niobio

Los estudios presentados en el capítulo 4.1 demostraron que el catalizador clásico de amonoxidación de propano, VSbO_4 , es ineficaz en la activación de etano. Por tanto, se decidió continuar los estudios sobre amonoxidación de etano utilizando otro sistema catalítico, basado en óxidos de Ni y Nb. Algunos estudios anteriores habían indicado que este sistema era prometedor para la reacción de ODH de etano y por tanto se investigaron en la presente Tesis sus posibilidades en la reacción de amonoxidación.

ARTICULO 3

Direct ammoxidation of ethane: An approach to tackle the worldwide shortage of acetonitrile

Elizabeth Rojas, M. Olga Guerrero-Pérez , Miguel A. Bañares

Catalysis Communications, 10 (2009) 1555–1557.

Factor de impacto: 2.827 (según JCR edition science 2010)

Direct ammoxidation of ethane: An approach to tackle the worldwide shortage of acetonitrile

RESUMEN

Se sintetizaron catalizadores de Ni-Nb-O con distintas composiciones, se caracterizaron y se probaron como catalizadores de la reacción de amonoxidación de etano. En esta comunicación se muestran algunos resultados preliminares los cuales indican que este sistema catalítico es prometedor en la reacción de amonoxidación de etano. Para el catalizador $\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$ se obtuvieron selectividades hacia acetonitrilo del 35% con conversiones del 55%. Se observó que la actividad de los catalizadores disminuye al aumentar el contenido en Nb, sin embargo la selectividad del catalizador $\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$ hacia acetonitrilo es muy superior a la del NiO. En los siguientes trabajos se trató de elucidar de forma clara el papel que el Nb juega en este sistema catalítico.



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/catcom

Direct ammoxidation of ethane: An approach to tackle the worldwide shortage of acetonitrile

Elizabeth Rojas^a, M. Olga Guerrero-Pérez^b, Miguel A. Bañares^{a,*}

^a Catalytic Spectroscopy Laboratory, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, E-29049 Madrid, Spain

^b Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Málaga, E-29071 Málaga, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 February 2009

Received in revised form 5 April 2009

Accepted 9 April 2009

Available online 22 April 2009

Keywords:

Ethane

Ammoxidation

Ni–Nb–O catalysts

Acetonitrile

ABSTRACT

The worldwide shortage of acetonitrile relies on the absence of a direct synthesis method. We report niobium-modified NiO catalyst for producing acetonitrile from an easily available starting material such as ethane. The extent of niobium doping is critical to optimize performance; an incipient interaction of niobium with NiO lattice promotes the direct ammoxidation of ethane to acetonitrile.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Acetonitrile is widely used as a solvent and in several organic and inorganic syntheses. It is typically obtained as a by-product during the propylene ammoxidation process to acrylonitrile. Acetonitrile can also be produced by other methods, such as the dehydration of acetamide, but these are of no commercial relevance. As there is no appropriate commercial scale synthesis available for this chemical, and as a result of the global economic slowdown, there is a worldwide shortage of acetonitrile. Ethane is a convenient feedstock to produce acetonitrile. Light hydrocarbons are currently produced by steam cracking of various petroleum fractions, converting ethane in an easily available starting material [1], furthermore, ethane is a major component in natural gas.

There is little research on ethane ammoxidation; early works confirm the relevance of group VIII elements and niobium [2,3], mainly over V–Mo–Nb–O-based catalysts [4] and over Co-based zeolites [5–7]. Catani and Centi [2] investigated ethane ammoxidation using alumina-supported Nb–Sb oxide catalyst; they obtained a yield to acetonitrile close to 1.2% at 500 °C with a contact time of 2.6 s. More recently, Li and Armor [5,6] found that ion-exchange, Co-ZSM-5 and Co-beta, afford much better performance (ca. 25% yield) [8] than previously reported metal oxide catalysts, e.g. V–Mo–Nb–O [4] or Cr–Zr–Mo–O [9]. Although promising activity results have been reported, they are still far from industrial application. Niobium-promoted NiO catalysts are efficient to activate

ethane in several reactions [10,11]; this contribution reports the use of such a system for the direct ammoxidation of ethane to acetonitrile.

2. Experimental

2.1. Preparation of samples

The Ni–Nb mixed oxide catalysts were prepared by evaporation of solutions of the corresponding precursors. The relative amounts were established to tune Nb/Ni atomic ratio in the 0–4 range. Ammonium niobium soluble complex (niobium products) was added to an aqueous solution of nickel acetate tetrahydrate (>99%, Aldrich), this solution was kept under stirring at 80 °C during 1 h to ensure complete dissolution and good mixing of the starting compounds. The resulting solution was dried in a rotatory evaporator at 80 °C at reduced pressure of 10–40 mmHg. The resulting solid was dried at 120 °C for 24 h and then calcined at 450 °C during 5 h, at a rate of 5 °C/min in air.

2.2. Characterization

Nitrogen adsorption isotherms were recorded on an automatic Micromeritics ASAP-2000 apparatus. Prior to the adsorption experiments, samples were outgassed at 140 °C for 2 h. BET areas were computed from the adsorption isotherms ($0.05 < P/P_0 < 0.27$), taking a value of 0.164 nm^2 for the cross-section of the adsorbed N_2 molecule at -196°C . ICP analyses were made on a Perkin–Elmer – 3300 DV-Disaggregation. The samples were disaggregated with

* Corresponding author. Tel.: +34 91 585 4788; fax: +34 91 585 4760.

E-mail address: banares@icp.csic.es (M.A. Bañares).

a microwave oven using HNO_3 , HF and HCl. X-ray diffraction patterns were recorded on a Siemens Kristalloflex D-500 diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) and a graphite monochromator, acquisition parameters were 40 kV, 30 mA, and scanning rate of $2^\circ/\text{min}$ for Bragg's angles 2θ from 10° to 90° .

Raman spectra were run with a single-monochromator Renishaw System 1000 equipped with a cooled CCD detector (-73°C) and holographic super-Notch filter. The holographic Notch filter removes the elastic scattering. The samples were excited with the 488 nm Ar line; spectral resolution was ca. 4 cm^{-1} and spectrum acquisition consisted of 10 accumulations of 30 s. The spectra were obtained under dehydrated conditions (ca. 200°C) in a hot stage (Linkam TS-1500). Hydrated samples were obtained at room temperature during exposure to a stream of humid synthetic air.

2.3. Activity measurements

Activity measurements were performed with a conventional microreactor with no void volume, based on a 9 mm o.d. quartz

tube. The feed stream and effluents of the reactor were analyzed by an on-line gas chromatograph equipped with flame ionization and thermal-conductivity detectors. The accuracy of the analytical determinations was checked for each test by verification that the carbon balance (based on the ethane converted) was within the cumulative mean error of the determinations ($\pm 10\%$). The catalytic tests were made using 0.2 g of powder sample with particle dimensions in the 0.25–0.125 mm range. The axial temperature profile was monitored by a thermocouple sliding inside a quartz tube inserted into the catalytic bed. Tests were made using the following reaction feed composition (% volume): 25% O_2 , 9.8% ethane, 8.6% NH_3 in helium. The total flow rate was 20 ml/min, corresponding to a gas hourly-space velocity (GHSV) of ca. 3000 h^{-1} . The quantity of catalyst and total flow were determined in order to avoid internal and external diffusion limitations. Yields and selectivities in products were determined on the basis of the moles of ethane feed and products, considering the number of carbon atoms in each molecule.

3. Results and discussion

Table 1 shows the BET area values obtained for this series, the specific area values are similar to those reported earlier for this catalytic system [12]. The surface area recorded for NiO was relatively low, but increased considerably upon introduction of niobium. This increase can be attributed to the use of ammonium niobium soluble complex; the controlled decomposition (during calcination) of organic precursors yields a more porous structure that increases surface area. Fig. 1 shows the XRD patterns and Raman spectra obtained under dehydrated conditions. XRD patterns show the presence of NiO and/or Nb_2O_5 only, which is consistent with Raman

Table 1

Composition and BET area values of catalysts.

Catalyst	Nb/Ni atomic ratio	Ni (wt%)	Nb (wt%)	Surface area ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
NiO	–	100	0	19.72
$\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$	0.111	90	10	56.91
$\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$	0.666	60	40	96.82
$\text{Ni}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}$	1.5	40	60	93.47
$\text{Ni}_{0.35}\text{Nb}_{0.65}$	1.857	35	65	84.21
$\text{Ni}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}$	4	20	80	46.04
Nb_2O_5	–	–	100	68.03

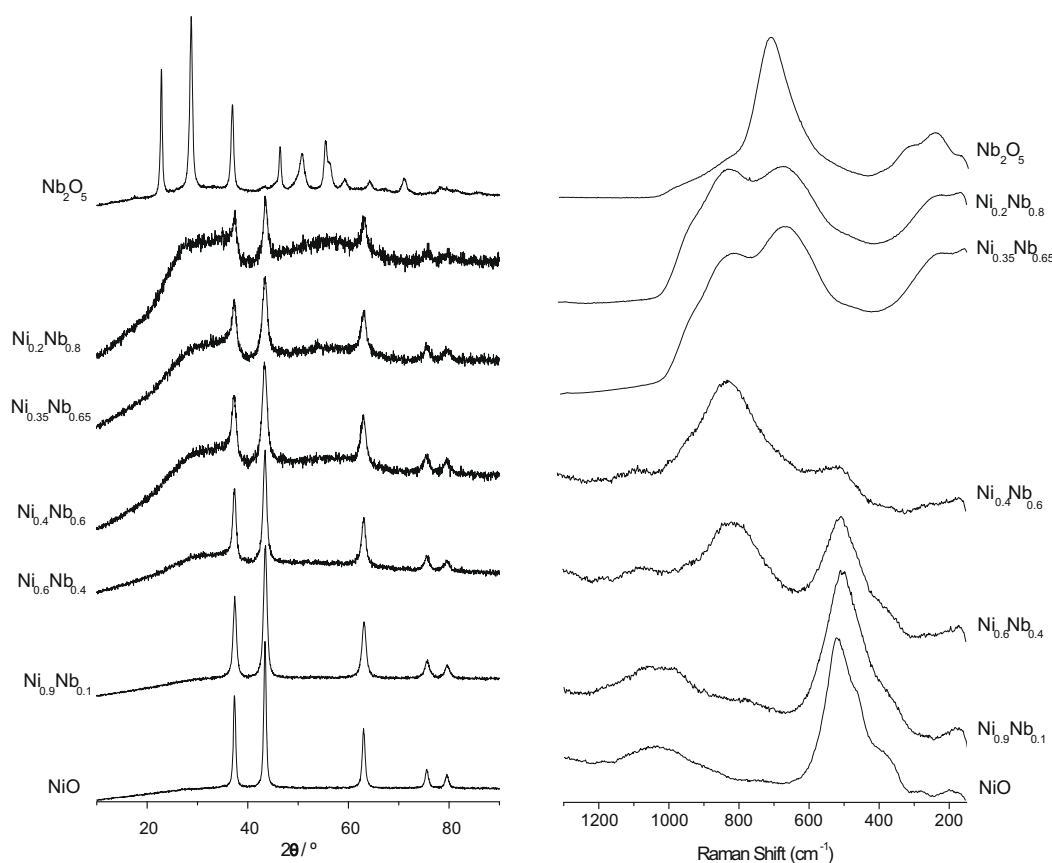


Fig. 1. XRD patterns (A) and Raman spectra (B) for Ni–Nb–O catalysts under dehydrated conditions.

spectra of pure niobia or nickel oxide catalysts. Unlike XRD, Raman spectroscopy is sensitive to amorphous and nanoscaled aggregates (smaller than 4 nm). Nb-modified Ni–O catalysts exhibit a new broad Raman band near 800 cm^{-1} , which is also reported by Heracleous et al. [12]. They assigned this Raman band to Ni–O–Nb bonds. This mixed Ni–Nb oxide phase would take advantage of the similar ionic radii of Ni^{2+} and Nb^{5+} (0.69 and 0.64 Å, respectively). Any addition of niobium would promote this interaction. The presence of such Ni–Nb–O structures is confirmed by HRTEM [12]; which show two distinct phases, a highly distorted Nb-rich phase, and a Ni-rich one, which consist of a NiO phase having Nb cations incorporated in the host lattice. Such an interaction becomes particularly intense for catalysts $\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$, $\text{Ni}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}$ and $\text{Ni}_{0.35}\text{Nb}_{0.65}$, which exhibit the highest BET area. This may be indicative of a significant entanglement between nickel and niobium phases, rendering an ill-defined more porous structure. BET area decreases when the material is essentially well-defined NiO or Nb_2O_5 .

Fig. 2 shows the catalytic performance of niobium-modified NiO catalysts for ethane ammoxidation reaction. Acetonitrile, ethylene and CO_2 are the main reaction products, very minor amounts of acetaldehyde and methane are also detected during the CG analyses. The addition of a small amount of niobium to NiO ($\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$) triggers acetonitrile formation. CO_2 and acetonitrile run quite parallel with catalyst compositions. The second major product is ethylene, which exhibits a trend complementary to that of acetonitrile, underlining the relevance of catalyst structure and texture on the reaction. Acetonitrile yield passes through a maximum with niobium doping at $\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$, affording selectivity to acetonitrile near 35% at an ethane conversion of ca. 55%. (acetonitrile yield close to 19%).

NiO-based catalysts are efficient for ethane oxidative dehydrogenation to ethylene [10–12] its capacity to activate ethane molecule is further extended to ammoxidation if ammonia is co-fed, efficiently converting it into acetonitrile. However, we may not assess at this moment whether ethylene is an intermediate for this reaction [8] or a byproduct. Ethylene becomes dominant for catalysts that possess higher BET area values. The role of niobium doping suggests that ethane ammoxidation demands equilibrium between acid and redox properties. Similar to other catalytic systems for partial oxidation reactions, moderate niobium-doping modulates redox properties and increase acidity, rendering systems more efficient for selective oxidation and/or ammoxidation reactions [13,14]. The promoting effect of niobium additive is limited to low loading, and typically is lost when mixed Ni–Nb–O phases become apparent [14]; this is the case for ethane ammoxidation on niobium-promoted NiO series, which becomes non-selective to acetonitrile when Ni–Nb–O phases are evident to Raman spectroscopy.

Summarizing, moderate niobium doping significantly promotes nickel oxide catalysts for ethane ammoxidation to acetonitrile; such a system retains essentially the original crystallographic NiO structure, as confirmed by HRTEM [12]. $\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$ oxide catalyst affords a combined ethylene + acetonitrile selectivity close to 53%, and yield to acetonitrile above 19%. New work is on the way to assess the relevance of texture and different additives to the Ni–Nb–O system on the structure, and on the interaction with possible intermediates to understand the N-insertion step, and its dependence on acid-redox properties, so that higher acetonitrile

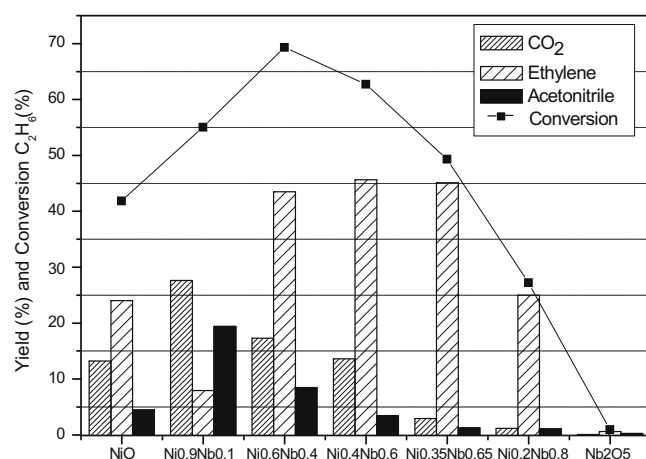


Fig. 2. Yields (%) and ethane conversion for Ni–Nb–O catalysts. Reaction conditions: total flow 20 ml/min, feed composition (% volume) $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{NH}_3$ (9.8/25/8.6), 200 mg of catalysts, reaction temperature 450°C .

yields may be afforded and become viable for industrial ammoxidation of ethane.

4. Conclusions

Ammoxidation of ethane is a promising direct route to acetonitrile at a commercial scale and NiO-based catalysts present a good performance for such process, affording at least 19% yield. Both acetonitrile selectivity and ethane conversion improve upon doping with niobium. Apparently, an incipient interaction of niobium with NiO lattice would promote the system; well-defined niobium–nickel oxide phases are not efficient to ammoxidize ethane to acetonitrile.

Acknowledgements

The Ministry of Science and Innovation (Spain) funded this study under project CTQ2008-04261/PPQ. E. Rojas thanks CONACYT (Mexico) for her PhD program fellowship. The authors thank R. López-Medina for his help with catalytic tests.

References

- [1] M.A. Bañares, Catal. Today 51 (1999) 319.
- [2] R. Catani, G. Centi, Chem. Commun. (1991) 1081–1083.
- [3] R. Bulánek, K. Novoveská, B. Wichterlová, Appl. Catal. A 235 (2002) 181–191.
- [4] V.M. Bondareva, T.V. Andrushkevich, G.I. Aleshina, L.M. Plyasova, L.S. Dovlitova, O.B. Lapina, D.F. Khabibulin, A.A. Vlasov, React. Kinet. Catal. Lett. 87 (2006) 377–386.
- [5] Y. Li, J.N. Armor, J. Catal. 173 (1998) 511–518.
- [6] Y. Li, J.N. Armor, Appl. Catal. A 188 (1999).
- [7] W. Pan, M. Jia, H. Lian, Y. Shang, T. Wu, W. Zhang, React. Kinet. Catal. Lett. 86 (2005) 67–73.
- [8] Y. Li, J.N. Armor, Chem. Commun. (1998) 2013.
- [9] S.M. Aliev, V.D. Sokolovski, G.B. Borekov, USSR Patent SU-738657, 1980.
- [10] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, J. Catal. 237 (2006) 162–174.
- [11] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, J. Catal. 237 (2006) 175–189.
- [12] E. Heracleous, A. Delimitis, L. Nalbandian, A.A. Lemonidou, Appl. Catal. A Gen. 325 (2007) 220–226.
- [13] J.R.H. Ross, R.H.H. Smits, K. Seshan, Catal. Today 16 (1993) 503–511.
- [14] M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, Catal. Today 142 (2009) 245–251.

ARTICULO 4

***In situ* Raman studies during sulfidation, and *operando* Raman-GC during ammoxidation reaction using nickel-containing catalysts: a valuable tool to identify the transformations of catalytic species.**

M. Olga Guerrero-Pérez, Elizabeth Rojas, Aida Gutiérrez-Alejandre, Jorge Ramírez, Felipe Sánchez-Minero, César Fernández-Vargas, Miguel A. Bañares.

Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 9260–9267.

Factor de impacto: 3.454 (según JCR edition science 2010)

***In situ* Raman studies during sulfidation, and *operando* Raman-GC during ammoxidation reaction using nickel-containing catalysts: a valuable tool to identify the transformations of catalytic species.**

RESUMEN

Con el fin de esclarecer el papel que desempeña el niobio en el mecanismo de reacción del sistema catalítico, se realizaron estudios Raman *operando*, en los cuales se mide simultáneamente la actividad catalítica y la estructura del material mediante esta técnica de espectroscopia. Los resultados en este artículo se presentan junto a los obtenidos con otros catalizadores basados en níquel para la reacción de hidrodesulfuración, que se corresponden a otra línea de investigación de nuestro grupo.

En condiciones de amonoxidación se observaron algunos cambios en el espectro de los catalizadores que fueron atribuidos a la formación de enlaces Ni-O-Nb. Se observó que estos cambios eran reversibles, puesto que tras oxidación *in situ* la estructura del catalizador era cercana a la inicial.

Estos resultados mostraron ser muy parecidos a los obtenidos en los estudios convencionales indicando que ambos reactores se comportan como reactores de lecho fijo.

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 9260–9267

www.rsc.org/pccp

PAPER

***In situ* Raman studies during sulfidation, and *operando* Raman-GC during ammoxidation reaction using nickel-containing catalysts: a valuable tool to identify the transformations of catalytic species**

M. Olga Guerrero-Pérez,^{*a} Elizabeth Rojas,^a Aida Gutiérrez-Alejandre,^b Jorge Ramírez,^b Felipe Sánchez-Minero,^b César Fernández-Vargas^b and Miguel A. Bañares^a

Received 22nd October 2010, Accepted 9th March 2011

DOI: 10.1039/c0cp02242j

Ni-containing catalysts are investigated under reaction conditions for two different cases, during sulfidation, with Ni–Mo based catalysts, and during ammoxidation reaction, with the Ni–Nb catalysts. It is shown how Raman spectroscopy can follow some of the transformations of these catalysts upon different treatments. For the NiMo/Al₂O₃–SiO₂ system it was possible to identify some of the sulfided Mo species formed during the sulfidation of the oxide precursors, while for the bulk Ni–Nb oxide catalysts the simultaneous reaction-Raman results strongly suggest that the incipient interaction between niobium and nickel oxides at low Nb/Ni atomic ratios is directly related to catalytic activity, and that a larger size well-defined NiNb₂O₆ mixed oxide phase is not active for this reaction. Moreover, the promotion by niobium doping appears to be limited to a moderate niobium loading. It was found that *in situ* and *operando* Raman are valuable techniques that allowed the identification of active Mo–S and Ni–Nb species under reaction conditions, and that are not stable under air atmospheres.

Introduction

Nickel-containing materials find many catalytic applications, such as in steam reforming processes,^{1–5} partial oxidation⁶ and hydrogenation⁷ reactions, or fuel cells.^{8,9} One of the most important catalytic applications is in the refining industry, to eliminate sulfur and other contaminants from fossil fuels and intermediate petroleum distillates; processes known generically as hydrotreatment and particularly as hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN), hydrodemetallization (HDM), *etc.* For such application, nickel is used in combination with molybdenum¹⁰ and it has been reported that the use of an adequate catalyst support can enhance the catalytic properties of these catalysts.^{11–13} Since the adequate design of the catalytic support is of great importance in the development of better hydrotreating catalysts, there are a wide number of materials that have been studied as supports for Ni–Mo catalysts;¹⁴ among them, silica–alumina appears promising. Modification of the alumina surface with silica might increase the surface acidity forming some acid centers similar to those displayed by amorphous silica–alumina (ASA) materials.

Additionally, the deposition of SiO₂ on the alumina surface eliminates the most reactive alumina hydroxyl groups, which anchor strongly the Mo and Ni species impeding their adequate sulfidation and therefore lowering the catalytic activity. The increase in surface acidity and the lower metal–support interaction induced by the incorporation of SiO₂ into the alumina support surface are expected to benefit the sulfidation and therefore the activity of the NiMo catalyst. The transformations occurred to the oxide precursors during the sulfidation of the catalyst can be followed by *in situ* Raman spectroscopy, allowing to study the formation of the sulfided active phase and in this way explain, partially, the performance of the catalyst in the HDS reaction.

Another application of Ni-containing catalysts is in reactions in which light alkanes are used as raw materials, in this sense, Ni-based mixed metal oxides are being investigated for ethane oxidative dehydrogenation reactions¹⁵ and, recently, we have reported the use of Ni–Nb oxide catalysts for the direct ammoxidation of ethane.¹⁶ In this reaction, ethane reacts with ammonia and oxygen to yield acetonitrile, which is widely used as a solvent and in several organic and inorganic syntheses. While there is no direct commercial route to produce acetonitrile, NiO-based catalysts present a good performance, giving rise to a very promising direct process for this reaction. It is known that the catalytic performance of NiO catalysts is enhanced upon niobium addition, however, the nature of the

^a Catalytic Spectroscopy Laboratory, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), Marie Curie, 2, E-28049-Madrid, Spain.
E-mail: oguerrero@uma.es

^b UNICAT, Depto. Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, D.F. 04360, Mexico

active species that are involved in such reaction must be uncovered in order to design highly active and selective catalysts for acetonitrile production.

In situ spectroscopic techniques for characterization of catalysts are powerful, because they provide fundamental information about catalyst structures, including surface structures, under the appropriate conditions. The simultaneous determination of the catalyst structure and activity or selectivity is needed to establish structure–performance relationships, which provide a basis for improvement and development of catalysts. The need for characterization of catalysts during operation has been emphasized and demonstrated by many authors; this progress has been summarized in three recent volumes of *Advances in Catalysis*¹⁷ and in the compilation in *Chemical Society Reviews*.¹⁸

A qualitative change has become apparent in the last decade to further consolidate *in situ* spectroscopy of the working catalyst: to demonstrate that the spectra correspond to an operating catalyst, simultaneous quantitative analysis of the reaction progress (e.g., by gas chromatography) has to be performed, and in this case, the structure and activity can be correlated. The term “*operando*,” which is Latin for “working,” “operating,” was coined in 2000 by Bañares^{19–23} and proposed in the literature in 2002 to underline the simultaneous evaluation of both structure and catalytic performance,^{23–30} including the use of a cell that delivers reaction kinetics data that match those obtained in an ideal reactor. Detailed analyses of kinetic aspects of the *operando* cell have been reported by Meunier.³¹

Among *in situ* spectroscopies, Raman is one of the most powerful tools for characterization of working catalysts.^{32,33} Raman experiments can be carried out at virtually any temperature and pressure, without interference from the gas phase, with increasingly higher time-resolutions so that reaction kinetic data can be measured directly and correlated with the spectroscopic data. A number of monographs and review articles on Raman spectroscopy in heterogeneous catalysis have been published and have recently been reviewed,^{27–30} very recently several exciting reviews address specific areas of progress for *in situ* Raman spectroscopy.^{34–36}

This work attempts to show how both *in situ* and *operando* Raman studies are a valuable tool to follow the transformations of the active metals for two different Ni-containing catalysts. First, nickel with molybdenum during the sulfidation (activation) of a hydrodesulfurization catalyst (NiMo/Al₂O₃–SiO₂(x)), and second, nickel with niobium during ammoxidation of ethane to acetonitrile with bulk Ni–Nb oxide catalysts. Thus, the catalysts will be studied with Raman spectroscopy in real time, during sulfidation (*in situ*) in the first case, and during the reaction measuring both the structure (Raman) and activity (on-line GC), this hyphenated *operando* methodology (Raman-GC) allows connecting simultaneous measurements of activity and structure of a given sample in a single experiment.

For the Ni–Mo/Al₂O₃–SiO₂(x) catalytic system two methods of support preparation were used. In the first, the alumina support was modified by impregnating a Si precursor on the surface to produce a partially SiO₂ covered alumina support. The second preparation method was the so called pH-swing, in which the Al and Si precursors are added during

the pH swings performed during the Al₂O₃–SiO₂ support synthesis. Both supports were later impregnated with the Ni and Mo salt precursors. In these cases the Ni and Mo will be studied supported on alumina modified with silica by two different procedures with the aim of determining the structural transformations and the role of the support during sulfidation. The bulk Ni–Nb–O catalysts will be studied during the ethane ammoxidation reaction with the aim of uncovering the nature of the interaction between Ni and Nb. This work reports Raman monitoring of different stages of catalyst sulfidation, the role of precursors in the sulfidation, and how it affects catalytic performance in hydrodesulfurization. It also illustrates how the active phase for ethane ammoxidation to acetonitrile forms during reaction. This has not been described in the literature before. Thus, the active phase of two nickel-containing catalysts has been determined during two different reaction conditions using *in situ* and *operando* Raman methodologies.

Experimental

Preparation of Ni–Mo alumina supported catalysts

Two different methods were used to prepare surface-modified alumina with silica. For the first method, γ -Al₂O₃, obtained from calcination of commercial boehmite Catapal B, was surface-modified with SiO₂ by impregnating tetraethyl-orthosilicate (TEOS) as described elsewhere.^{37,38} In brief, TEOS of 99.5 wt% purity was slowly added to a suspension of γ -Al₂O₃ in anhydrous ethanol in order to obtain the required SiO₂ wt%. The suspension was agitated at 80 °C for 12 h. Then, the support was filtered under vacuum, dried at 100 °C for 24 h and finally calcined at 550 °C for 4 h. These supports were labeled as XSAC, where X represents the SiO₂ wt%. The second method was the pH swing method, which was used to prepare an alumina–silicate support at 80 °C (XASA). Two initial solutions: sodium aluminate (basic precursor of aluminium) and sodium orthosilicate (basic precursor of silicon) were maintained in continuous agitation at 80 °C and at pH 10. The first pH change to acid conditions was achieved by the addition of a third solution of aluminium sulfate (acid precursor of aluminium), until pH 4 was reached. The return to basic conditions (pH 10) was accomplished with the incorporation of the basic precursors (sodium aluminate). The two former steps represent an oscillation and it is possible to stay at a fixed pH point an arbitrary residence time. In the present work four oscillations were carried out with residence times after each pH swing of 30 min for the intermediate pH swings and 24 h at the conclusion of the pH oscillatory steps. The resulting material was filtered and washed with a solution of ammonium hydroxide to eliminate sodium ions, dried at 120 °C and calcined at 550 °C.

The supports were impregnated by successive impregnation (pore volume method) of Mo and Ni, respectively. Aqueous solutions of ammonium heptamolybdate and nickel nitrate were used in appropriate amounts to obtain 2.8 Mo atoms nm^{–2} and a ratio Ni/(Ni + Mo) = 0.3. The support impregnated with ammonium heptamolybdate was dried at 100 °C for 24 h and calcined at 500 °C for 4 h. Then, nickel was incorporated by impregnation with the solution of nickel

nitrate. The resulting catalyst was dried at 100 °C for 12 h and calcined at 500 °C for 4 h. Hereafter, the catalysts will be labeled as NiMo-*X*SAC and NiMo-*X*ASA, respectively.

Preparation of Ni–Nb oxide catalysts

The Ni–Nb mixed oxide catalysts were prepared by evaporation of solutions of the corresponding precursors. The relative amounts were established to tune the Nb/Ni atomic ratio in the 0–4 range. An ammonium niobium soluble complex (Niobium Products) was added to an aqueous solution of nickel acetate tetrahydrate (> 99%, Aldrich), this solution was kept under stirring at 80 °C during 1 h to ensure complete dissolution and good mixing of the starting compounds. The resulting solution was dried in a rotary evaporator at 80 °C at a reduced pressure of 10–40 mmHg. The resulting solid was dried at 120 °C for 24 h and then calcined at 450 °C for 5 h, at a rate of 8 °C min^{−1} in air. Bulk NiO was prepared by calcination in air of nickel acetate at 450 °C for 16 h. The catalysts are named as Ni_yNb_x, where *y* and *x* indicate the atomic contents of Ni and Nb, respectively, relative to the total metal content of the materials.

Characterization of catalysts

TEM observations of sulfided catalysts were performed with a JEOL JEM-2010 microscope operated at 200 kV. Samples were milled in an agate mortar and ultrasonically suspended in *n*-heptane. A drop of the supernatant liquid was taken and placed on a copper grid coated with a sputtered carbon polymer. BET specific surface area, pore volume and pore size distribution of supports and catalysts were obtained from nitrogen adsorption–desorption isotherms at −196 °C (liquid nitrogen boiling point) with an automatic Micromeritics Tri-Star 3000 analyzer. Prior to N₂ physisorption the samples were outgassed for 3 h at 270 °C. X-Ray diffraction patterns were recorded on a Siemens Krystalloflex D-500 diffractometer using CuKα radiation (0.15418 nm) and a graphite monochromator, acquisition parameters were 40 kV, 30 mA, and the scanning rate was 2° min^{−1} for Bragg's angles 2θ from 10° to 90°.

Reaction conditions—Raman experiments

Raman spectra were obtained with a single monochromator Renishaw System 1000 equipped with a cooled CCD detector (−73 °C) and an Edge filter. The Edge filter removes the elastic scattering. The samples were excited with the 514 nm Ar⁺ line with a spectral resolution of *ca.* 3 cm^{−1}. The laser power on the sample was 0.9 mW, with a ×20 objective. This system was

used to monitor the *in situ* Raman sulfidation; and during ammoxidation reaction: the *operando* Raman-GC study.

***In situ* Raman sulfidation.** The *in situ* Raman spectra during the sulfidation treatment were obtained in a reactor loaded with 200 mg of the catalyst. The catalysts were sulfided in a 15% H₂S/H₂ gas mixture and heated stepwise from room temperature to 400 °C using 40 ml min^{−1} of the sulfiding mixture. Raman spectra were taken at 100, 200, and 300 °C during heating. The reactor was isolated by a 4-way valve and transferred to the Raman system. Then, this reactor was connected again to the sulfidation feed, the line was purged with the sulfiding feed, and the 4-way valve was switched to allow the sulfiding feed into the reactor, then the sample was heated again up to the next temperature. The 4-way valve arrangement prevents any contamination from the surrounding air. Then, the sample was heated to 400 °C and held under the sulfiding feed for 4 h. It should be noted that H₂S attacks the quartz window material above *ca.* 200 °C creating a layer of amorphous silica. The spectrum of amorphous silica from the *operando* reactor becomes increasingly apparent during the sulfidation treatment. Thus, it had to be subtracted from the spectra during this study. **Safety note:** H₂S is a highly toxic and corrosive gas, so experiments with this gas must be run in a laboratory properly designed; this imposes restrictions on the experimental procedures. A Raman system is not to be placed in a H₂S-safe laboratory, since corrosion would quickly damage the Raman system optics in case of an eventual leak; thus we had to proceed as described above.

***Operando* Raman-GC study during ethane ammoxidation to acetonitrile.** The same Raman spectrometer was used during the study of the Ni–Nb oxide catalysts for the ammoxidation of ethane. In this case the reaction products were simultaneously monitored by on-line gas chromatography, thus, the catalytic data and the spectra were obtained in the same experiment in a contemporary manner. The home-made *operando* reaction cell^{39–43} used for this study consists of a fixed-bed quartz microreactor, silicon carbide upstream and downstream the catalyst bed eliminate void volume to prevent any homogeneous gas-phase reaction, as described elsewhere.⁴² The catalyst (*ca.* 150 mg) was in the powder form, with the same mesh used in the conventional fixed-bed reactor, this *operando* reactor furnishes activity and selectivity data that are consistent with those in the conventional reactor.^{39–43} Mass flow controllers control the reaction feed, and the reactor outlet is connected on-line to a gas-chromatograph. The micro-reactor walls are of optical quality. Several Raman spectra were acquired at each reaction temperature, representative

Table 1 Pseudo first order HDS reaction rate constants (*T* = 598 K, *P* = 4.0 MPa) and textural properties of supports and catalysts

	<i>k</i> _{HDS} × 10 ²² /(h Mo atom) ^{−1}	BET surface area/m ² g ^{−1}		Pore volume/cm ³ g ^{−1}		Average pore diameter/Å	
		Support	Catalyst	Support	Catalyst	Support	Catalyst
10ASA	9.84	381	308	0.95	0.77	100.0	81.0
10SAC	6.4	223	176	0.47	0.34	65.9	62.7
50ASA	n.a.	333	302	0.81	0.63	87.4	75.0

Notes: n.a., not available; *R*² values in the estimation of rate constants are 0.995 for 10ASA and 0.999 for 10SAC; textural properties have an estimated error of ±2%.

examples of which are presented. The laser power on the sample was kept below 9 mW to prevent local heating. The reaction tests were made using the reaction feed composition (% volume) consisting of 25 vol% O₂, 9.8 vol% ethane, and 8.6 vol% NH₃ in helium. The total flow rate was 20 ml min⁻¹, corresponding to a gas hourly-space velocity (GHSV) of *ca.* 3000 h⁻¹.

Results and discussion

Case 1: Ni–Mo hydrotreatment catalysts

The textural properties of ASA and SAC alumina–silica supports, as well as of the supported NiMo catalysts, are shown in Table 1. There are remarkable differences in the textural properties depending on the synthesis method. The pore size obtained with the pH swing method is much larger than in the case of the TEOS method. BET area and pore volume and size values are also greater for the ASA supports. Thus, the preparation methods used here render mesoporous materials with different textural properties (see Table 1). It is not expected that the pore diameters obtained would affect the accessibility and diffusion of the 4,6-DMDBT molecule to the pores since its reported molecular size is about 6.0 Å.^{44,45}

Raman spectroscopy is a sensitive technique to analyze the sulfidation of the NiMo oxide system, as reported by Payen and coworkers in pioneering works.^{46,47} The reference MoS₂ sample, which possesses Raman bands near 404 and 377 cm⁻¹, is illustrated in Fig. 1C. Fig. 1 also shows the Raman spectra during sulfidation of the SiO₂-modified Al₂O₃ catalysts (NiMo–10ASA and NiMo–10SAC). Prior to sulfidation, the fresh hydrated NiMo–10ASA sample (Fig. 1A) exhibits a Raman band near 960 cm⁻¹, assigned to polymolybdate phases,²⁷ and no Raman bands of crystalline oxides are detected, indicating that crystalline NiMo oxide phases are not present. After four hours of sulfidation, weak Raman bands characteristic of the MoS₂ phase near 404 and 377 cm⁻¹

become apparent (Fig. 1A). After sulfidation and a treatment in air at 200 °C, the characteristic Raman bands of the MoS₂ phase are no longer evident, and a new Raman band becomes apparent at 1134 cm⁻¹. This band can be attributed to physisorbed SO₂,⁴⁸ surface sulfite species⁴⁹ or some bulk-like oxy-sulfur species.⁵⁰ This behavior is consistent with the low stability of the Mo sulfided phase under oxidizing environments.

The sulfidation of NiMo–10SAC (Fig. 1B) shows no clear Raman band below 400 °C. Once 400 °C is reached, it takes a longer treatment time than NiMo–10ASA to exhibit the Raman bands associated with the MoS₂ phase. In this sample, the Raman bands of the MoS₂ phase are well defined indicating a better three-dimensional development of MoS₂ crystalline domains. Upon reoxidation at 200 °C in air, the sulfide phase is lost. The results from TEM observations after sulfidation are consistent with the Raman results (Fig. 2); NiMo–10ASA shows lower definition of sulfided MoS₂ crystallites in TEM images. The results are in line with what is expected from the characteristics of the preparation methods. While in the NiMo–SAC catalyst molybdenum is incorporated upon the overlayer of SiO₂ placed on alumina, in the pH swing method (*X*ASA series) Mo is incorporated into a support where Si and

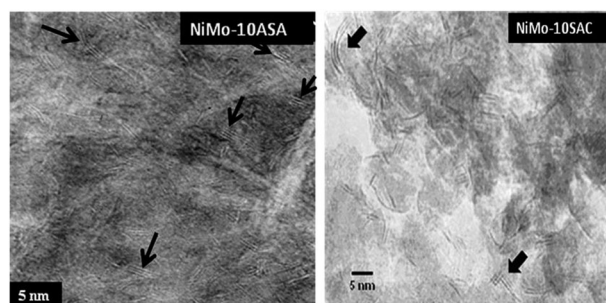


Fig. 2 TEM micrographs of NiMo–10ASA (left) and NiMo–10SAC (right) after sulfidation at 4 h, 400 °C, showing MoS₂ crystallites.

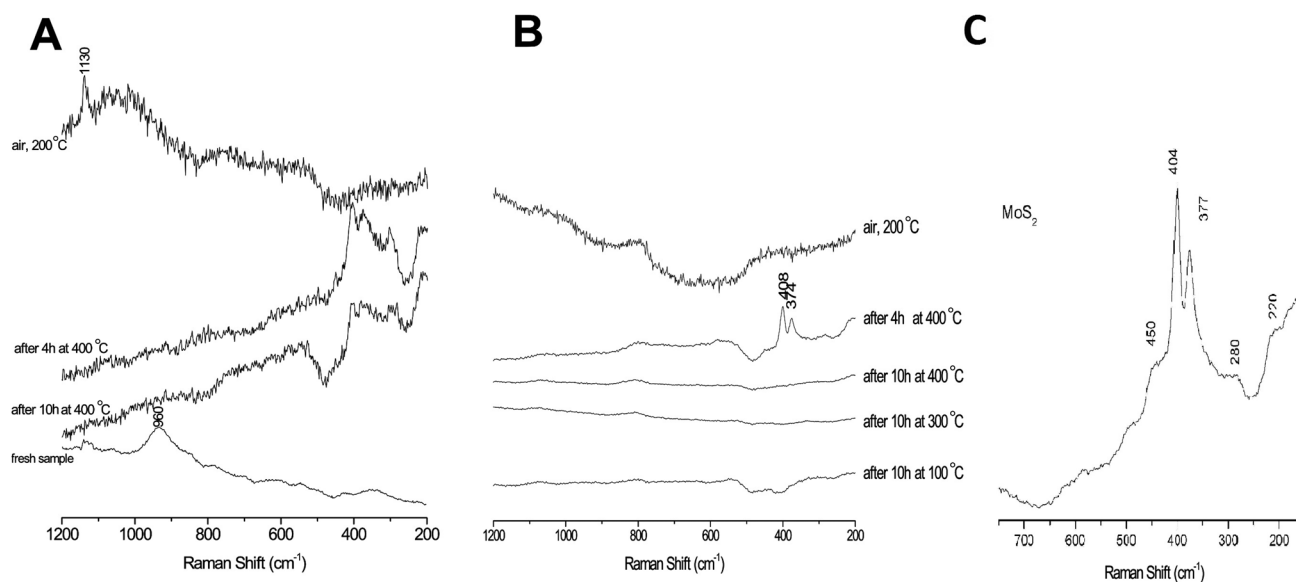


Fig. 1 *In situ* Raman spectra at different sulfidation stages of NiMo–10ASA (A) and NiMo–10SAC (B). The Raman spectra of the NiMo–10ASA sample (A) have been amplified 20 times. Raman spectrum of MoS₂ reference (C).

Al are homogeneously distributed in the surface and bulk, creating possibly a stronger interaction of the Mo oxide species with the support leading probably to a more difficult sulfidation. The higher surface area of the NiMo-10ASA sample also promotes a better interaction of Mo with the support sites, thus promoting a higher dispersion of the molybdenum oxide layer. This accounts for the lower extent of formation of MoS₂ detected by TEM and Raman spectroscopy on the NiMo-10ASA sample. These ill-defined MoS₂ sites on NiMo-10ASA are apparently 2.4 times more efficient for the HDS of 4,6-DMDBT,^{11,51} which is mainly transformed through the hydrogenation-desulfurization route. The values of the total reaction rate constants are included in Table 1.

Since NiMo-10ASA promotes a more defective MoS₂ phase, which is more efficient for hydrotreatment, a sample with higher silica loading was analyzed. Fig. 3 shows representative Raman spectra obtained during sulfidation of a NiMo-50ASA catalyst. At its initial sulfidation stages, below 300 °C, oxysulfides and less reduced molybdenum sulfide phases—probably MoS₃⁵²—are apparent. The lack of Raman features at 300 °C during the sulfidation process is probably due to a very broad distribution of states. However, clear Raman bands of nanocrystalline MoS₂ become apparent at 400 °C. The Raman spectra show that there is a partial sulfidation process up to 300 °C, and that an important

rearrangement must happen prior to the formation of MoS₂ above 300 °C. This is in line with Payen *et al.*'s work,^{46,47} which reports the formation of the MoS₂ phase during sulfidation at 320 °C. Such a progressive transformation is not observed with NiMo-10SACs, where the MoS₂ phase forms more readily. Due to fluorescence interference, it was not possible to monitor the sulfidation of NiMo-50SAC, but if results from NiMo-10SAC were applicable to NiMo-50SAC, this would mean that sulfidation is more gradual on the NiMo-XASA series. The progressive formation of the MoS₂ phase on NiMo-XASA appears clearly beneficial for its hydrotreatment activity (Table 1).

Table 1 illustrates the pseudo-first order HDS reaction rate constants of representative catalysts. The specific preparation of silica-alumina supports by silica-coating on alumina or by the pH swing method determines different structural reactivities of surface molybdenum oxide species. On NiMo-10SAC, the lower metal-support interaction and surface area of the support promote a rapid transformation of the molybdenum oxide layer into crystalline MoS₂, while the higher metal-support interaction and surface area of 10ASA stabilize highly dispersed molybdenum oxide species, which transform into sulfide in a more progressive way. Oxysulfides and non-stoichiometric molybdenum sulfide phases are apparent below 300 °C for NiMo-50ASA with higher silicon loading; whereas Raman bands corresponding to MoS₂ become apparent only after four hours of sulfidation at 400 °C. The lower structural reactivity of molybdenum oxide species on XASA during sulfidation renders a broader distribution of Mo species and less-defined MoS₂ crystalline domains, which appear beneficial for the hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT.

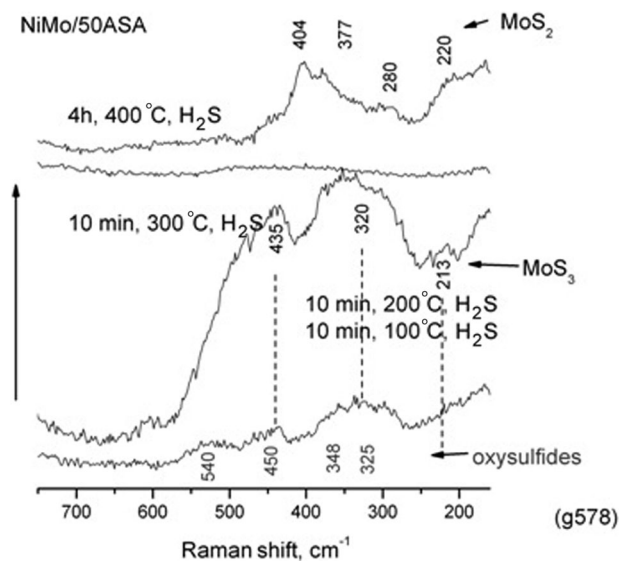


Fig. 3 *In situ* Raman spectra at different sulfidation stages of NiMo-50ASA.

Case 2: Ni-Nb amoxidation catalysts

Table 2 shows the physicochemical characteristics of Ni-Nb mixed oxide amoxidation catalysts. Doping with niobium results in an increase of the surface area value of NiO, and a decrease of the lattice constant with the niobium content. Such reduction of the lattice constants indicates the substitution of some of the host Ni²⁺ cations by Nb⁵⁺ species, since the radius of Nb⁵⁺ is smaller than that of Ni²⁺ (0.64 and 0.69 Å, respectively).^{16,53} The XRD patterns of pure NiO and fresh and used Ni-Nb-O catalysts are shown in Fig. 4. NiO patterns show peaks at 37.31° (111), 43.47° (200), 62.98° (220), 75.61° (311), 79.59° (222) in the cubic rock salt structure with Ni in octahedral sites and with a lattice constant of $a = 4.1694$ Å, in agreement with the reported data (JCPDS 4-835).^{16,54,55}

Table 2 Physicochemical characteristics and composition of pure NiO, Nb₂O₅ and Ni-Nb-O catalysts

Catalyst	Composition (ICP) (wt%)				NiO lattice constant/Å (by XRD) ^a	NiO average crystal size/nm
	Nb/Ni atomic ratio	Ni	Nb	S _{BET} /m ² g ⁻¹		
NiO	0	100	—	19.7	4.1694	47.8
Ni ₉₀ Nb ₁₀	0.111	80.6	4.0	56.9	4.1692	35.0
Ni ₆₀ Nb ₄₀	0.666	51.5	17.7	96.8	4.1634	19.0
Nb ₂ O ₅	—	—	100	68.0	—	—

^a As calculated from the major XRD peaks using the Sherrer formula

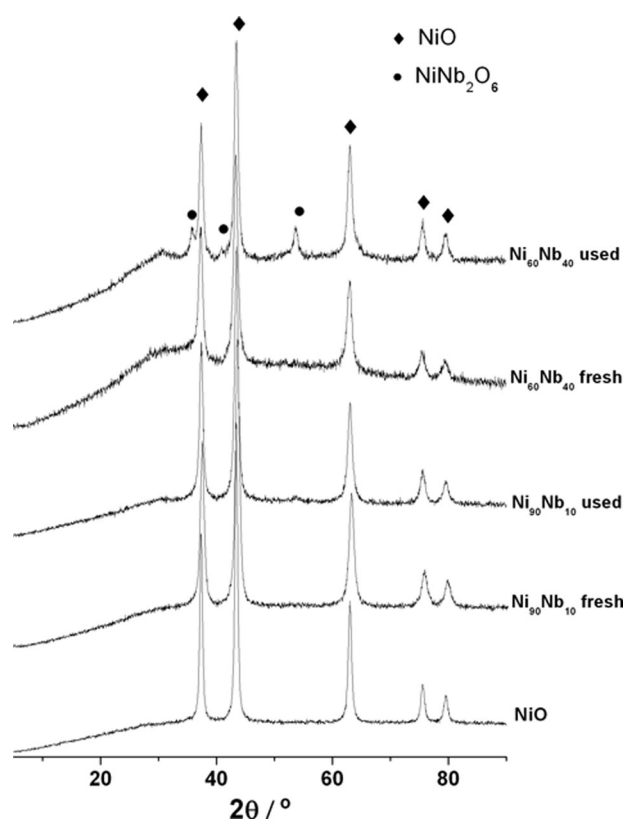


Fig. 4 XRD patterns of fresh and used Ni-Nb-O catalysts.

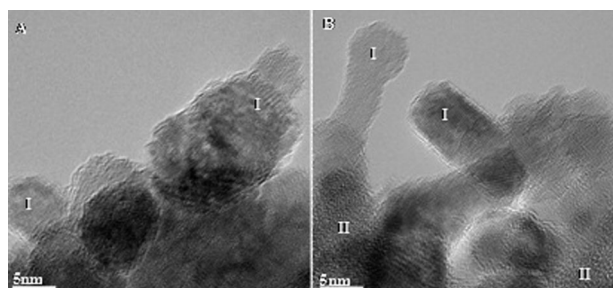


Fig. 5 TEM images of (A) 90Ni10Nb and (B) 60Ni40Nb catalysts; (I) “NiO-like” phase, (II) Nb-rich phase.

All the fresh and used catalysts exhibit this diffraction pattern of NiO. In addition, diffraction peaks at 35.7° , 40.9° , 53.6° in the used catalyst with a higher Nb content ($\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$) can be assigned to the NiNb_2O_6 mixed phase.^{16,55} Fresh and used $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ catalysts exhibit a broad band centered at $2\theta = 27^\circ$, attributed to a highly disordered niobium phase or to the presence of very small crystals of niobia, $< 5 \text{ nm}$.¹⁶ The XRD results are in line with the TEM analyses that are shown in Fig. 5. Only one NiO-like phase was detected for the $\text{Ni}_{90}\text{Nb}_{10}$ catalyst, whereas two different structures were detected in the catalyst with a higher niobium content, $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$, as was confirmed by EDX. These two structures correspond to NiO and NiNb_2O_6 , as detected by XRD.

Fig. 6 shows the activity results and Raman spectra obtained contemporarily for *operando* Raman experiments during the ethane ammoxidation reaction on $\text{Ni}_{90}\text{Nb}_{10}$. Fresh $\text{Ni}_{90}\text{Nb}_{10}$ exhibits a Raman band near 505 cm^{-1} , characteristic

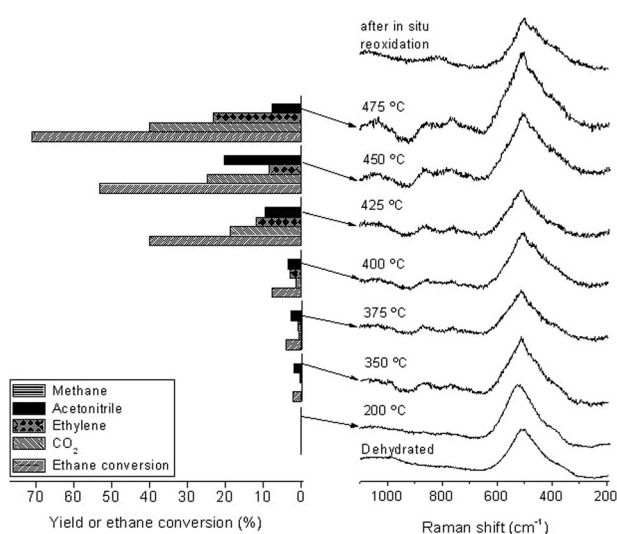


Fig. 6 *Operando* Raman-GC spectrocatalytic study of the $\text{Ni}_{90}\text{Nb}_{10}$ catalyst during the ethane ammoxidation reaction and after *in situ* reoxidation (in air). Reaction conditions: 200 mg of the catalyst, total flow: 20 ml min^{-1} ; feed composition (% volume); $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{NH}_3/\text{He}$ (9.8/25/8.6/56.5).

of Ni–O stretching vibrations.^{55,56} The spectrum of pure NiO presents a shoulder around 466 cm^{-1} ,^{57,58} which is not detected in this case, this could be indicative of the incorporation of Nb cations in the NiO structure.⁵⁶ In the $\text{Ni}_{90}\text{Nb}_{10}$ catalyst for reaction temperatures of up to 375°C the ethane conversion becomes measurable and some broad signals can be detected at 858 and 775 cm^{-1} , for 425°C and 450°C a high yield of acetonitrile is detected (9.5 and 20.2, respectively), and these two Raman signals become more evident, along with another one near 970 cm^{-1} . Bands in the same region have already been reported by Heracleous and Lemonidou,⁵³ they are indicative of some Ni–O–Nb bond vibrations, although a clear assignation has not been made. These spectra confirm that during reaction, niobium ions are interacting with the NiO phase. Such an interaction appears very incipient since it is not evident for XRD patterns (Fig. 4), these new Raman bands

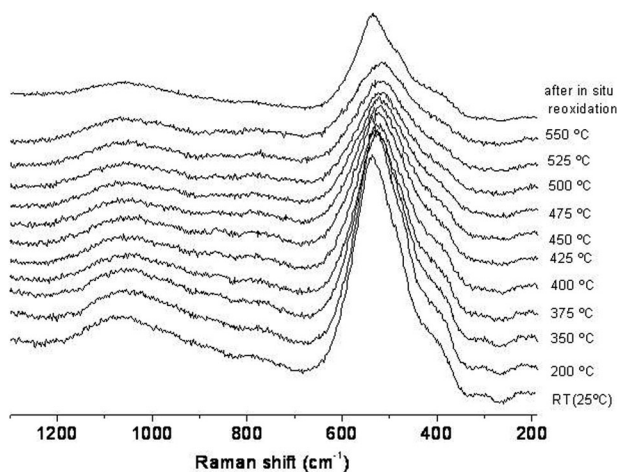


Fig. 7 *In situ* Raman spectra of the $\text{Ni}_{90}\text{Nb}_{10}$ catalyst under thermal treatment in air.

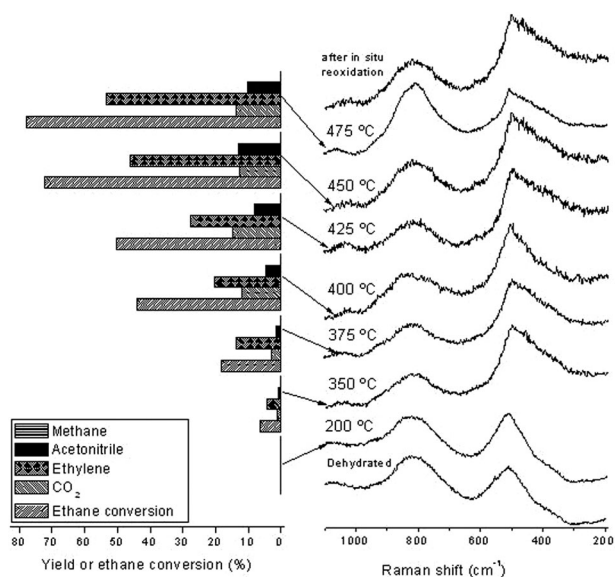


Fig. 8 *Operando* Raman spectra and catalytic results of the $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ catalyst during ethane ammoxidation reaction and after *in situ* reoxidation (in air). Reaction conditions: 200 mg of the catalyst, total flow: 20 ml min^{-1} ; feed composition (% volume); $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{NH}_3/\text{He}$ (9.8/25/8.6/56.5).

must be indicative of incipient Ni–O–Nb structures whose domains would be below 5 nm. Fig. 7 illustrates the *in situ* Raman spectra during oxidation; under such circumstances, the mixed Ni–O–Nb Raman bands are not detected. This trend suggests that the formation of Ni–O–Nb phases during reaction is reversible upon reoxidation, and this may be related to the catalytic active site.

Fig. 8 shows the *operando* spectra for the $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ catalysts, in addition to the band near 505 cm^{-1} characteristic of the NiO structure, it is clearly visible a Raman band centered at 800 cm^{-1} , indicative of a well-defined NiNb_2O_6 mixed phase, in agreement with the XRD patterns (Fig. 4), stable under an oxidizing environment since the band is clearly visible after reoxidation (Fig. 8). Although no significant changes are detected in the Raman spectra under reaction conditions, the NiNb_2O_6 aggregate domains after reaction must be larger, since the XRD pattern is visible after a catalytic test, and not before.

Thus, niobium may be incorporated into the NiO lattice, but two different scenarios can be described depending on the Ni/Nb atomic ratio. At lower Nb/Ni ratios, the presence of incipient Nb–Ni–O structures is limited and it is detected only under reaction conditions by Raman spectroscopy. At higher Nb/Ni ratios, a well-defined NiNb_2O_6 mixed oxide phase is detected by both XRD and Raman spectroscopy. This phase is stable both under air (in the used catalyst) and during reaction (*operando* Raman spectra), in this case the yield of acetonitrile is lower than when the ill-defined structures are present. The fact that the NiNb_2O_6 mixed oxide phase does not differ between the used and working catalyst coupled to its lower reactivity suggests that it is not the active phase. We know that the pure NiO phase is not selective for its formation.¹⁶ Therefore, the data strongly suggest that the incipient interaction between niobium and nickel oxides at low Nb/Ni

atomic ratios is directly related to the catalytic activity, and that larger size well-defined NiNb_2O_6 mixed oxide is not active for this reaction. The promotion by niobium doping appears limited to a moderate niobium loading. These results confirm the tendency described for other catalytic systems, in which the niobium promoting effect is limited to low concentrations.^{59,60} The promoting effect of the niobium additive is limited to low loadings, and it is lost when well-defined niobium-containing phases form with increasing niobium loading.

Conclusions

Raman spectroscopy under reactive conditions (*in situ*) and during genuine catalytic reaction conditions (*operando*) provides direct insight on the transformations of the catalytic material, which has been demonstrated for nickel-based catalysts. *In situ* Raman analyses during sulfidation of alumina-supported Ni–Mo–O phases reveal different structural transformations of molybdenum oxide phases to form the MoS_2 . Raman spectroscopy characterizes an incipient, possibly highly defective, MoS_2 structure that appears beneficial to HDS activity. *Operando* Raman-GC analyses during ethane ammoxidation show the formation of incipient Ni–Nb–O structures whose presence is sensitive to environmental conditions (reaction vs. dehydration conditions) and appears directly related to the active phase for ammoxidation of ethane to acetonitrile. The value of *in situ* and *operando* Raman studies stands on the fact that relevant MoS_2 and Ni–Nb–O phases are sensitive to environmental conditions, and it is thus possible to assess relationships between the catalyst molecular structure and reactive properties.

Acknowledgements

The authors are indebted to the bilateral CSIC-CONACYT collaboration project (2005MX0031). This study was partially funded by the Spanish Ministry of Science and Innovation (CTQ2008-04261), CONACyT (Project 49479) and DGAPA-UNAM (project PAPIIT-IN-102709). MOGP is indebted to CSIC for an I3PDR-8–02 postdoctoral position and E.R. to CONACYT (México) for her pre-doctoral fellowship. J.R. acknowledges sabbatical grant from DGAPA-UNAM. The authors thank I. Puente-Lee for technical assistance with the TEM work and R. López-Medina for his help with the Raman-GC *operando* experiments.

Notes and references

- 1 J. Salmones, J. A. Wang, M. A. Valenzuela, E. Sánchez and A. García, *Catal. Today*, 2010, **148**, 134.
- 2 S. He, Q. Jing, W. Yu, L. Mo, H. Lou and X. Zheng, *Catal. Today*, 2010, **148**, 130.
- 3 L. D. Felice, C. Courson, N. Jand, K. Gallucci, P. U. Foscolo and A. Kiennemann, *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)*, 2010, **154**, 375.
- 4 M. Ferrandon, A. J. Kropf and T. Krause, *Appl. Catal., A*, 2010, **379**, 121.
- 5 A. L. Valant, N. Bion, F. Can, D. Duprez and F. Epron, *Appl. Catal., B*, 2010, **97**, 72.
- 6 A. L. Valant, N. Bion, F. Can, D. Duprez and F. Epron, *Catal. Lett.*, 2010, **137**, 81.

- 7 W.-W. Lonergan, D.-G. Vlachos and J.-G. Chen, *J. Catal.*, 2010, **271**, 239.
- 8 Z.-B. Wang, C.-R. Zhao, P.-F. Shi, Y.-S. Yang, Z.-B. Yu, W.-K. Wang and G.-P. Yin, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 672.
- 9 A.-F. Shao, Z.-B. Wang, Y.-Y. Chu, Z.-Z. Jiang, G.-P. Yin and Y. Liu, *Fuel Cells*, 2010, **10**, 472.
- 10 H. Topsøe, B. S. Clausen and F. E. Massot, *Hydrotreating catalysis: science and technology*, Springer, Berlin, 1996.
- 11 H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hiraishi and A. Nishijima, *J. Catal.*, 1988, **110**, 275.
- 12 M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet and M. Vrinat, *Catal. Today*, 2003, **8**, 65.
- 13 M. Breyse, J. Portefaix and M. Vrinat, *Catal. Today*, 1991, **10**, 489.
- 14 M. Breyse, C. Geantet, P. Afanasiev, J. Blanchard and M. Vrinat, *Catal. Today*, 2008, **130**, 3.
- 15 E. Heracleous and A. A. Lemonidou, *J. Catal.*, 2010, **280**, 67.
- 16 E. Rojas, M. O. Guerrero-Pérez and M. A. Bañares, *Catal. Commun.*, 2009, **10**, 1555.
- 17 *Adv. Catal.*, vol. 2006, **50**, vol. 2007, **51**, and vol. 2009, **52**. Edited by B. C. Gates and H. Knözinger.
- 18 B. M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 4557.
- 19 M. Jacoby, *Chem. Eng. News*, 2002, **8**(37), 30.
- 20 I. E. Wachs, *Chem. Commun.*, 2003, 567.
- 21 I. E. Wachs, *Surf. Sci.*, 2003, **544**, 1.
- 22 J. Amor, *CATTECH*, 2003, **7**, 142.
- 23 B. M. Weckhuysen, *Catal. Commun.*, 2002, **97**, 100.
- 24 M. A. Bañares, M. O. Guerrero-Pérez, J. L. G. Fierro and G. Garcia-Cortez, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 3337.
- 25 M. O. Guerrero-Pérez and M. A. Bañares, *Catal. Today*, 2006, **113**, 48.
- 26 M. O. Guerrero-Pérez and M. A. Bañares, *Chem. Commun.*, 2002, 1292.
- 27 M. A. Bañares and I. E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.*, 2002, **33**, 359.
- 28 M. A. Bañares, in *Raman Spectroscopy in situ spectroscopy of catalysts*, ed. B. Weckhuysen, 2004.
- 29 M. A. Bañares and I. E. Wachs, *Raman spectroscopy of Catalysts*, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, ed. R. A. Meyers, John Wiley & Sons Ltd., 2010.
- 30 M. A. Bañares and G. Mestl, *Adv. Catal.*, 2009, **52**, 42.
- 31 F. C. Meunier, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 3602.
- 32 S. Kuba and H. Knözinger, *J. Raman Spectrosc.*, 2002, **33**, 325.
- 33 G. Mestl, *J. Raman Spectrosc.*, 2002, **33**, 333.
- 34 E. Stavitski and B. M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 4615.
- 35 H. Kim, K. M. Kosuda, R. P. Van Duyne and P. C. Stair, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 4820.
- 36 I. E. Wachs and C. A. Roberts, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 5002.
- 37 P. Rayo, M. S. Rana, J. Ramírez, J. Ancheyta and A. Aguilar-Elguézabal, *Catal. Today*, 2008, **130**, 283.
- 38 F. Sánchez-Minero, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, C. Fernández-Vargas, P. Torres-Mancera and R. Cuevas-García, *Catal. Today*, 2008, **133**, 267.
- 39 M. O. Guerrero-Pérez and M. A. Bañares, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 1315.
- 40 M. V. Martínez Huerta, *PhD Dissertation*, Universidad Autónoma de Madrid, Spain, 2000.
- 41 M. O. Guerrero-Pérez, *PhD Dissertation*, Universidad Autónoma de Madrid, Spain, 2003.
- 42 M. O. Guerrero-Pérez and M. A. Bañares, *Catal. Today*, 2004, **96**, 265.
- 43 S. J. Khatib and M. A. Bañares, *Catal. Today*, 2004, **96**, 251.
- 44 H. J. Jeon, Ch. H. Ko, S. H. Kim and J. N. Kim, *Energy Fuels*, 2009, **23**, 2537.
- 45 K. A. Cychosz, A. G. Wong-Foy and A. J. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6938.
- 46 E. Payen, M. C. Dhamelincourt, P. Dhamelincourt and J. Gromblot, *J. Appl. Spectrosc.*, 1980, **36**, 30.
- 47 E. Payen, J. Barbillat, J. Brimblot and J. P. Bonnelle, *Spectrosc. Lett.*, 1978, **11**, 997.
- 48 B. Mohammed Saad, O. Saur, Y. Wang, C. P. Tripp, B. A. Morrow and J. C. Lavalley, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 4620.
- 49 S. Kuba and H. Knözinger, *J. Raman Spectrosc.*, 2002, **33**, 325.
- 50 J. Twu, C. J. Chuang, K. I. Chang, C. H. Yang and K. H. Chen, *Appl. Catal., B*, 1997, **12**, 309.
- 51 C. Fernández-Vargas, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, F. Sánchez-Minero, R. Cuevas-García and P. Torres-Mancera, *Catal. Today*, 2008, **130**, 337.
- 52 C. H. Chang and S. S. Chan, *J. Catal.*, 1981, **72**, 139.
- 53 E. Heracleous and A. A. Lemonidou, *J. Catal.*, 2006, **237**, 162.
- 54 S. I. Cordoba-Torresi, A. Hugot-Le Gaff and S. Joiret, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 1554.
- 55 L. Se-Hee, M. H. Cheong, N.-G. Park, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, D. K. Benson and S. K. Deb, *Solid State Ionics*, 2001, **140**, 135.
- 56 C. T. Meneses, W. H. Flores, F. Garcia and J. M. Sasaki, *J. Nanopart. Res.*, 2007, **9**, 501.
- 57 E. Heracleous, A. Delimitis, L. Nalbandian and A. A. Lemonidou, *Appl. Catal., A*, 2007, **325**, 220.
- 58 S. S. Chan and I. E. Wachs, *J. Catal.*, 1987, **103**, 224.
- 59 M. O. Guerrero-Pérez, A. E. Lewandowska and M. A. Bañares, *Recent Pat. Chem. Eng.*, 2008, **1**, 201.
- 60 M. O. Guerrero-Pérez and M. A. Bañares, *Catal. Today*, 2009, **142**, 245.

ARTICULO 5

Upgrading alkane feedstocks: direct ammoxidation of ethane to acetonitrile

E. Rojas, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares

Journal of Catalysis, enviado

Factor de impacto: 5.415 (según JCR edition science, 2010)

Upgrading alkane feedstocks: direct ammoxidation of ethane to acetonitrile**RESUMEN**

En este trabajo se investigó la naturaleza de la fase Ni-Nb-O que se forma en condiciones de amonoxidación. Se prepararon y caracterizaron distintos catalizadores másicos con composiciones desde $\text{Ni}_{90}\text{Nb}_{10}$ hasta $\text{Ni}_{20}\text{Nb}_{80}$. Los resultados de HRTEM han permitido identificar la presencia de dos fases distintas Ni-Nb-O, con distintos espaciados y tamaños de partícula. Ambas coexisten en todos los catalizadores, aunque la proporción de la de tamaño pequeño aumenta con la cantidad de niobio. En este trabajo se han identificado las bandas Raman de ambas fases. Los resultados de actividad durante la reacción de amonoxidación de etano muestran que el catalizador $\text{Ni}_{90}\text{Nb}_{10}$ es el más eficiente. Este catalizador presenta especies de NiO junto con la fase Ni-Nb-O de tamaño de partícula grande. El papel del Nb es crucial puesto que el NiO no es activo en la reacción. Sin embargo, a medida que la cantidad de niobio se incrementa, aumenta la cantidad de fase con tamaño pequeño que está más enriquecida en niobio y además progresivamente se observa Nb_2O_5 amorfo, lo cual va volviendo al sistema catalítico ineficaz en la transformación del etano hacia acetonitrilo.

Upgrading alkane feedstocks: direct ammoxidation of ethane to acetonitrile

E. Rojas^a, M.A. Bañares^a, J.J. Delgado^b, M.O. Guerrero-Pérez^c

^a*Catalytic Spectroscopy Laboratory, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica; CSIC; Marie Curie 2; E-29049-Madrid (Spain),* ^b*Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz; E-11510-Puerto Real (Cádiz) (Spain),* ^c*Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Málaga; E-29071-Málaga (Spain)*

Submitted to: Journal of Catalysis

Keywords: Ni-Nb-O, mixed oxide catalysts, acetonitrile, ethane, ammoxidation, structure-activity relationship.

Abstract

In the absence of an appropriate direct synthesis of acetonitrile at a commercial scale, there is a need to develop a commercial process to obtain this chemical intermediate from a readily available feedstock. Present contribution reports how NiO-based catalysts, doped with niobium, transform a convenient raw material, ethane, into acetonitrile, a value-added product. The characterization results indicate that niobium incorporation into the NiO lattice induces changes into the morphology of the catalysts. The Ni/Nb molar ratio leads to different Nb-Ni-O mixed phases, with different unit cell sizes, as have been identified by HRTEM. Also the Raman bands of both mixed phases are described. The catalytic data indicate that an incipient Ni-Nb interaction, involving NiO and Ni-Nb-O with particle sizes in the 20-50 nm range, promotes promising results for ethane ammoxidation. This incipient interaction occurs for niobium contents quite low, and a high amount of Nb is detrimental for the catalytic behaviour.

Introduction

Nitriles, like acrylonitrile and acetonitrile, are useful chemical intermediates that find many applications¹. Acetonitrile is used as a solvent in many processes, such as for high-performance liquid chromatography or for the butadiene extraction in hydrocarbon streams. It is also used in several organic and inorganic syntheses, such as the synthesis of flavone and flavonol pigments. Acetonitrile can also be used to make acrylonitrile by reaction with methane² or methanol³. Currently, acetonitrile is obtained as a by-product of propylene ammoxidation process to obtain acrylonitrile, delivering 2-4 L of acetonitrile per 100L of acrylonitrile produced. Acetonitrile can also be produced by other methods, such as the dehydration of acetamide, but these do not have commercial relevance. Thus, there is no appropriate direct commercial synthesis available for acetonitrile; in this sense, ethane could be a convenient feedstock to produce acetonitrile.

Alkane feedstocks are currently produced by steam cracking of various petroleum fractions, delivering an easy supply of ethane, which, in addition, is the second major component in natural gas⁴. Thus, ammoxidation reactions, in which the hydrocarbon is oxidized in the presence of ammonia, are attracting much interest in order to obtain useful intermediates (nitriles) from alkane feedstocks^{1,5,6}. There are some olefin-ammoxidation processes available at a commercial scale, as the propylene and the butylene ammoxidation to obtain acrylonitrile and methacrylonitrile, respectively. Currently, a topic of research is the replacement of olefin feedstocks by the corresponding alkane, since this would produce a large economic benefit to the process. But the reaction conditions to activate the alkane are more energy demanding⁷, which has a negative effect on selectivity; thus, highly active and selective catalytic systems must be developed. In recent years, propane ammoxidation has attracted much attention and efficient catalysts have been developed^{8,9,10,11,12,13}. Such a technology is currently at demonstration pilot plant level. On the contrary, there is little research for ethane ammoxidation. Since the Sb-V-O catalytic system is active and selective for propane ammoxidation process, we investigated the possibility of using them for the ethane ammoxidation, and it proved not to be efficient; the combination of theoretical and experimental data demonstrates that C2-molecules are displaced by much stronger adsorption of ammonia molecule on both, antimony and vanadium related sites^{14,15,16}.

Thus, another catalytic system is required for the ethane ammoxidation reaction; literature reports some attempts of finding a selective catalytic system. In 1991, Catani and Centi investigated ethane ammoxidation over alumina supported Nb–Sb oxides; they reported a selectivity close to 50% for conversions of 40% at 530 °C¹⁷. More recently, better performances have been described with cobalt exchanged zeolites^{18,19,20,21}. Y-zeolite and dealuminated USY show an acetonitrile yield close to 18 % at 35 % ethane conversion and 450 °C²². Li and Armor reported significantly improved yields to acetonitrile of 26% over a catalyst comprised of Co exchanged into Beta zeolite¹⁸. Bulk mixed Mo-V-Nb-O and Cr-Zr-Mo-O oxides have also been investigated^{3,23}, but they performed worse than the zeolite-based catalysts.

Niobium-promoted NiO catalysts are able to activate ethane during the oxidative dehydrogenation reaction^{24,25} and, recently, we have reported preliminary results indicating its promising performance for ethane ammoxidation²⁶. Thus, this work investigates the structure of Ni-Nb-O based catalytic system and its performance during ethane ammoxidation, in order to assess the relevance of Nb species and the nature of the active phase.

Experimental

Preparation of samples

The Ni-Nb mixed oxide catalysts were prepared by evaporation of solutions of the corresponding precursors. Ammonium niobium soluble complex (Niobium Products) was added to an aqueous solution of nickel acetate tetrahydrate (>99%, Aldrich), this solution was kept under stirring at 80°C during 1h to ensure complete dissolution and good mixing of the starting compounds. The resulting solution was dried in a rotatory evaporator at 80°C under a reduced pressure of 10-40 mmHg. The resulting solid was dried at 120°C for 24 h and then calcined at 450°C during 5 h, at a rate of 5 °C/min in air. Bulk NiO was prepared by calcination in air of nickel acetate at 450°C for 16 h and bulk Nb₂O₅ used as reference was prepared by calcinations in air of hydrated niobium pentoxide at 400 °C by 12h. The nomenclature of catalysts was as follows: Ni_yNb_x, where y and x indicate the atomic content of Ni and Nb, respectively.

Characterization

Nitrogen adsorption isotherms were recorded by an automatic Micromeritics ASAP-2000 apparatus. Prior to the adsorption experiments, samples were outgassed at 140°C for 2 h. BET areas were computed from the adsorption isotherms ($0.05 < P/P_0 < 0.27$), taking a value of 0.164 nm² for the cross-section of the adsorbed N₂ molecule at -196 °C.

X-ray diffraction patterns were recorded on a Siemens Krystalloflex D-500 diffractometer using CuK α radiation ($\lambda = 0.15418$ nm) and a graphite monochromator, acquisition parameters were 40 kV, 30 mA, and scanning rate of 2°/min for Bragg's angles 2θ from 10 to 90°. The crystallite size of the synthesized nickel catalysts, D_c , was calculated from the major diffraction peaks of the base of (200) using the Scherrer formula (Eq. (1)):

$$D_c = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

where K is a constant (ca. 0.9) assuming particles spherical²⁷; λ is the X-ray wavelength used in XRD (1.5418 Å); θ is the Bragg angle; B is the pure diffraction broadening of a peak at half-height, that is, broadening due to the crystallite dimensions.

X-ray photoelectron spectra were recorded on a VG Escalab 200R electron spectrometer provided with a hemispherical energy analyzer and a Mg-K α X-irradiation source and a hemispherical electron analyzer working at pass energy of 50 eV. Powdered samples were pressed using small stainless-steel cylinders and mounted on a standard sample probe, placed in a pre-evacuation chamber up to ca. 10⁻⁵ Torr, before they were moved into the main vacuum chamber. The residual pressure in the turbo-pumped analysis chamber was kept below 7 x 10⁻⁹ Torr during data collection. Each spectral region was signal-averaged for a given number of scans to obtain good signal-to-noise ratios. Although surface charging was observed on all the samples, accurate binding energies (BE) were determined by charge referencing with the C 1s line at 284.6 eV. Data processing was performed with the XPS peak program, the spectra were decomposed with the least square fitting routine provided with the software with

Gaussian/Lorentzian (90/10) product function and after subtracting a Shirley background.

Raman spectra were run with a single-monochromator Renishaw System 1000 equipped with a cooled CCD detector (-73°C) and an edge filter, which removes the elastic scattering. The samples were excited with the 488 nm Ar line; spectral resolution was ca. 4 cm⁻¹; spectra acquisition consisted of 10 accumulations of 30 s each. The spectra were obtained under dehydrated conditions (50 ml/min synthetic air, ca. 200°C) in a hot stage (Linkam TS-1500).

TPR experiments were carried out on a TPD/TPR 2900 (Micromeritics) instrument. In a typical experiment ca. 20 mg of oven-dried samples (dried at 383 K for 12 h) was taken in a U-shaped quartz tube (i.d. 6 mm). Prior to TPR studies, the catalyst sample was pretreated in an inert gas (He, 50 ml/min) at 573 K. After pre-treatment, the sample was cooled to ambient temperature and the carrier gas consisting of 5% hydrogen balance argon (30 ml/min), was allowed to pass over the sample and the temperature was increased from ambient to 1273 K at a heating rate of 10 K/min. Hydrogen concentration in the effluent stream was monitored with the thermal conductivity detector and areas under the peaks were integrated using GRAMS/32 software.

High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) and High-Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy (HAADF-STEM) images were recorded on a JEOL2010F instrument. The spatial resolution at Scherzer defocus conditions in HRTEM mode is 0.19 nm, while the HAADF-STEM studies were performed using an electron probe of 0.7 nm of diameter and a diffraction camera length of 10 cm. It should be pointed that the chemical composition of the sample was studied in STEM mode using an Energy-dispersive X-ray spectrometer (Oxford Instrument, Inca Energy-200).

Activity measurements

Activity measurements were performed with a conventional microreactor with no void volume, based on a 9 mm o.d. quartz tube. The feed stream and effluents of the reactor were analyzed by an on-line gas chromatograph equipped with flame ionization and

thermal-conductivity detectors. The accuracy of the analytical determinations was checked for each test by verification that the carbon balance (based on the ethane converted) was within the cumulative mean error of the determinations ($\pm 10\%$). The catalytic tests were made using 0.2 g of powder sample with particle dimensions in the 0.25-0.125 mm range. The axial temperature profile was monitored by a thermocouple sliding inside a quartz tube inserted into the catalytic bed. Tests were made using the following reaction feed composition (% volume): 25 % O₂, 9,8% ethane, 8,6 % NH₃ in helium. The total flow rate was 20 ml/min, corresponding to a gas hourly-space velocity (GHSV) of ca. 3000 h⁻¹. The quantity of catalyst and total flow were determined in order to avoid internal and external diffusion limitations. Yields and selectivities in products were determined on the basis of the moles of ethane feed and products, considering the number of carbon atoms in each molecule.

The conversion, selectivity and yield (Ec. (2) to (4)) are defined as follow:

$$\text{Conversion of C}_2\text{H}_6: X = \frac{\sum_i y_i n_i}{y_E n_E + \sum_i y_i n_i} \quad (2)$$

$$\text{Selectivity of product P}_i: S_i = \frac{y_i n_i}{\sum_i y_i n_i} \quad (3)$$

$$\text{Yield of product P}_i: Y_i = \frac{X * S_i}{100} \quad (4)$$

where y_i and y_E are the mole fractions of products P_i and C₂H₆, respectively; n_i and n_E are the number of carbon atoms in each molecule of product P_i and C₂H₃N, respectively, and all the terms were evaluated for the exit stream. The major products of C₂H₆ ammoxidation reaction over Ni-Nb-O catalysts are C₂H₃N, C₂H₄, CO₂.

Results

Figure 1 shows the XRD patterns of fresh and used catalysts. Pure NiO pattern shows sharper diffraction peaks at 37.31 (111), 43.47 (200), 62.98 (220), 75.61 (311), 79.59 ° (222) characteristics of the cubic rock salt structure with a lattice constant of $a = 4.1694 \text{ \AA}$ (Table 1), in agreement with reported data (JCPDS 4-835) ²⁵. The NiO pattern is detected for all the samples, but, as the niobium content increases, the peaks grow

sharper. Samples $\text{Ni}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}$, $\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$, $\text{Ni}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}$ and $\text{Ni}_{0.35}\text{Nb}_{0.65}$ exhibit additional peaks after ammoxidation reaction, uncovering some structural arrangement induced by catalytic reaction. A broad band near 27° in samples with high niobium contents is attributed to highly disordered niobium phase. Thus, niobium oxide would remain as an amorphous phase, since the diffraction pattern of crystalline Nb_2O_5 oxide is not detected in any Ni-Nb-O catalyst.

The NiO lattice constant values and average crystal sizes are listed in Table 1. Pure NiO crystallizes in the cubic rock salt structure, with a lattice parameter of $a = 4.1694 \text{ \AA}$ (Table 1); incorporation of Nb progressively contracts the lattice parameter. Thus, NiO and $\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$ samples present the largest NiO crystal cell size, then, the value is maximum for $\text{Ni}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}$, $\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$ and $\text{Ni}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}$ samples. The BET area obtained for NiO oxide is quite low ($19.7 \text{ m}^2/\text{g}$), whereas for the Ni-Nb-O catalysts, the BET area values increase as niobium content is increased, being maximum for $\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$ sample. Clearly, crystallite size is always smaller for the mixed oxides than for the pure oxides (Table 1), this phenomenon can be explained by the increased crystallographic disorder in the Ni-Nb-O catalysts, which could also be responsible for the high surface area. Thus, the crystal cell size values are in agreement with the tendency observed with the BET area values, and indicate the incorporation of Nb cations into the NiO lattice structure, since it is possible because the ionic radii of Ni^{2+} and Nb^{5+} cations are quite similar (0.69 \AA and 0.64 \AA , respectively). The acidity of the samples calculated for ammonia adsorption are shown in Table 1, as expected, such value also shows a maximum around $\text{Ni}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}$ sample.

Figure 1 and Table 1 here

The TPR profiles for the fresh Ni-Nb-O catalysts and reference materials are shown in Figure 2. The TPR profile of nickel oxide a main reduction peak is observed around 335°C with a shoulder at around 266°C , according to literature data²⁸. This main reduction peak can be attributed to the main $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ transformation²⁹ and the shoulder to the reduction of the Ni^{3+} cations present in non-stoichiometric NiO to Ni^{2+} . The main reduction peak is shifted to 322°C in $\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$, and a peak starts to appear at around at

370 °C, indicating modification of the catalysts and contributions from species different with ill-defined structure. The same profile, shifted about 60 °C lower, is also recorded for the $\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$. The profile of the $\text{Ni}_{0.35}\text{Nb}_{0.65}$ and $\text{Ni}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}$ catalysts show a narrow peak at 378 °C and 389 °C, respectively, as well as an additional weak asymmetric peak at 855 °C. The low temperature peak would be assigned to the reduction of smaller NiO crystallites in a strong interaction with the niobium. The weak asymmetric peak at 855 °C would be assigned to the reduction of the Nb^{5+} cations in Nb_2O_5 ³⁰.

Figure 2 here

Figure 3 shows the Raman spectra of fresh and used catalysts. As expected, and in line with the XRD patterns, the intensity of the two broad bands assigned to NiO oxide (504 and 1050 cm^{-1}) decreases with niobium content, whereas the broad bands assigned to Nb_2O_5 (near 910, 664 and 248 cm^{-1}) are visible in fresh and used $\text{Ni}_{0.35}\text{Nb}_{0.65}$ and $\text{Ni}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}$ samples. Two additional bands are detected near 797 and 854 cm^{-1} , that appears more intense in the used samples and also as the Nb content is increased; these bands must be due to Nb-O-Ni bond vibrations. Only one Raman band at ca. 816 cm^{-1} is detected at higher niobium content (cf. spectrum of $\text{Ni}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}$ sample). Raman bands in the 800-850 cm^{-1} range have been described for Ni-Nb-O based catalysts and have also been assigned to vibrations of bridging Nb-O-Ni bonds²⁵. Thus, two Raman bands are detected for Nb-O-Ni bonds at low niobium contents; whereas only one is apparent at higher niobium contents. This trend may indicate that two different Ni-Nb-O phases form, being their relative populations affected by the Ni/Nb ratio.

Figure 3 here

Table 2 shows surface compositions, as determined by XPS, which confirm that the values remain close to nominal composition values. **Table 3** lists the Binding Energy (BE) values of the representative samples and **Figure 4** illustrates their Ni 2p_{3/2} and Nb 3d spectra. The BE values obtained for niobium in all samples are characteristic of Nb^{5+} species³¹. NiO spectrum shows two signals 853.8 and 855.7 eV, corresponding to Ni^{2+} and Ni^{3+} , respectively, along with the two satellites at 862.2 and 867 eV³². **Table 3** also lists the percentages obtained for each one of these orbitals, which have been assigned to Ni^{2+} and Ni^{3+} species, respectively. These data clearly show how the percentage of

reduced Ni^{2+} species increases as Nb content increases, probably associated with the formation of Ni-Nb-O structures, in which the major part of Ni species remain as Ni^{2+} (NiNb_2O_6 , $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Ni}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, $\text{NiNb}_{14}\text{O}_{36}$ etc).

Table 2, Table 3, and Figure 4 here

HRTEM images of $\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$ corroborate the presence of large nanoparticles, which digital diffraction pattern (DDP) of the selected area corresponds to NiO (Fig. 5.A). However, these particles show a slightly smaller size than those present in the pure nickel oxide. NiO particles were found in all the samples and their particle size decreases with increasing niobium loading; this is consistent with the surface area and XRD trends. On the other hand, HRTEM (Figure 5.B) shows that some areas of the fresh samples, including those with low niobium content, are covered by an amorphous phase, being increasingly evident at higher niobium loadings. Figure 5.C shows a typical HAADF-STEM image of sample $\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$. It can be observed that big (20-50 nm) and small particles (4-6 nm) coexist (Figure 3). All samples exhibit a similar trend but the amount and size of the larger particles decreases with increasing niobium content. Chemical analyses of selected areas (0.5 nm) were performed by taking advantage of the possibility to control the beam position operating in STEM mode. Thus, Figure 5.F includes X-EDS spectrum of the marked areas in Figure 5.C. According to these results, there is an enrichment of niobium in the smaller particles, which is consistent with the results previously reported by Heracleous et al.³³. Interestingly, the samples used in the catalytic run show an increase in the crystallinity of the niobium amorphous layer, in line with the trends of XRD patterns, which reflect higher crystallinity in the used samples than in the fresh ones (Figure 1). Figure 5D and 5.E clearly show this evolution. Although commonly the Nb rich samples still shows an ill-defined structure (Fig. 5E), some well-defined crystal can be found. In both cases, the elemental analyses confirm niobium enrichment in those areas. The DDP in Figure 5.D can be interpreted as the NiNb_2O_6 phase (JCPDS 31-906, ICDS 37212) along the [2 5 1] zone axis. The poor crystallinity of the sample in Figure 5.E, makes it difficult to precisely identify a phase; the observed spacing (2.8-2.9 Å) cannot be assigned to NiO

but it may be related to the presence [0 2 0] reflections of the NiNb_2O_6 phase (JCPDS 31-906).

Figure 5 here

Figure 6A shows ethane conversion values vs. reaction temperature. $\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$, $\text{Ni}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}$, $\text{Ni}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}$, $\text{Ni}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}$ and $\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$ samples are more active than pure NiO for the studied temperature range; conversely, the samples with higher niobium content ($\text{Ni}_{0.35}\text{Nb}_{0.65}$ and $\text{Ni}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}$) present lower activity. Figure 6B shows the evolution of acetonitrile selectivity vs. ethane conversion. The performance of $\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$ is quite different than that of the rest of the catalyst series, being the most selective to acetonitrile. Thus, the incorporation of niobium species into the catalyst formulation enhances both activity and selectivity to acetonitrile; affording yield values close to 20.1%, which is a promising value for a commercial direct route to acetonitrile. Such a promoting effect of niobium appears limited to low loadings.

Figure 6 here

The fresh non-stoichiometric nickel oxide-based catalysts are all black in color after calcinations at 450 °C. However, nickel oxides containing more than 10 at.% Nb turn greenish upon ethane ammoxidation, indicating modification under reaction conditions and suggesting in particular the formation of more stoichiometric NiO. The stability of $\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$ and $\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$ catalysts versus time-on-stream has thus been investigated (Figure 7). It turns out that 4.5% and 7.7 % the original activities are lost in 57 h for $\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$ and $\text{Nb}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$, respectively. Hence, both the extent and the rate of deactivation in ethane ammoxidation decreases slightly with increasing Nb content in the catalyst.

Figure 7 here

Discussion

Raman spectroscopy evidences two Ni-Nb-O structures, characterized by two bands near 854 and 797 cm^{-1} at low niobium contents and 816 cm^{-1} at higher niobium

contents (Figure 2). The relative intensities of these bands evolve with niobium content. The Raman and HRTEM trends along with the evolution of the $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ratio uncovered by XPS (Table 3) indicate that different Ni-Nb-O structures can form depending on the amount of niobium doped to NiO. Two Raman bands are detected (854 and 797 cm^{-1}) at low niobium contents in the fresh samples; these bands grow stronger after use in ethane ammoxidation. Similarly, the XRD data indicate a reaggregation of Ni-Nb-O structures upon use in reaction (Figure 1). At high niobium loadings, only the band near 816 cm^{-1} is apparent after reaction for all samples. This is also the case for the fresh $\text{Ni}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}$ catalyst. Therefore, the 816 cm^{-1} Raman band must correspond to a Nb-rich Ni-Nb-O mixed phase. According to the HRTEM results, two distinct Ni-Nb-O phases exist in the catalyst series; these exhibit different sizes. One is in the 20-50 nm range and the other in the 4-6 nm range. The one with smaller size range is richer in niobium; this is consistent with the results reported by Heracleous et al.³³. The Raman bands near 854 cm^{-1} and 797 cm^{-1} corresponds to the mixed phase with particle size in the 20-50 nm range, that presents a lower Nb content with respect the rich-Nb phase, with smaller particle size and characterized by a Raman band near 816 cm^{-1} .

When niobium content is high, the amount of particles with small size is also high and Nb_2O_5 oxide is also detected by Raman spectroscopy and TPR analysis (Figure 2). The crystal size of these Nb_2O_5 particles is small, since they are not able to give Nb_2O_5 diffraction pattern (Figure 1). Thus, for high niobium contents ($\text{Ni}_{0.35}\text{Nb}_{0.65}$ and $\text{Ni}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}$), Nb-Ni-O small particles are detected, the BET area value decreases, as well as the NiO average crystal size, and the formation of segregated Nb_2O_5 oxide is detected.

The changes in the morphology and phases present upon niobium doping are also correlated with changes in the catalytic performance of the NiO-based catalysts. The niobium-rich Ni-Nb-O phase is not active for ethane ammoxidation (Figure 6), while those with low niobium loading are more efficient and more stable for this reaction. The best performances for the ethane transformation into acetonitrile are detected for $\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$, which outperforms the rest of the series (Figure 6). Thus, niobium incorporation into the NiO lattice for the Ni-Nb-O structure with big crystal size

detected by HRTEM, enhances both the activity and the selectivity to acetonitrile, since the NiO is not selective for the acetonitrile formation. The extensive addition of niobium generates smaller niobium-rich particles that are not active for ethane ammoxidation. This trend is similar to those of other catalytic systems for partial oxidation reactions, where the promoting effect for ammoxidation of niobium doping is limited to low level of this dopant^{34,35}.

The Ni-Nb-O phases induce the formation of Ni reduced species. This would facilitate that nickel is present in two oxidation states: Ni^{3+} and Ni^{2+} , and perhaps facilitate their interexchange. Both oxidation states must be involved in the reaction mechanism, and the promotion of two valences for nickel upon niobium addition may be related to better catalytic performance. Such a trend would be consistent with the promotion of oxygen exchange reported by Lemonidou in this system using isotopic labelling²⁵; that may account for better catalytic performance.

Conclusions

Niobium-promoted NiO catalysts are a promising formulation for the direct ammoxidation of ethane to acetonitrile. The incorporation of a small amount of niobium into the NiO lattice induces important changes into the oxide structure that enhances the activity and the selectivity for ethane ammoxidation to acetonitrile. Two different mixed Nb-Ni-O phases have been identified, with different Nb/Ni ratios. One characterized by two Raman bands near 854 cm^{-1} and 797 cm^{-1} , that corresponds to a mixed phase with particle size in the 20-50 nm range, that presents a low Nb content; the other, with higher Nb content, presents smaller particle size and is characterized by a Raman band near 816 cm^{-1} . The activity results clearly indicate that a high amount of niobium doping forms well-defined niobium-rich nickel oxide phases that are detrimental for this reaction.

Acknowledgments

The Spanish Ministry of Science and Innovation (CTQ2011-25517-E and MAT2008-00889/NAN) is acknowledged for the financial support. E.R. thanks CONACYT (México) and ICyTDF (México) for her pre-doctoral fellowship.

Figure Captions

Figure 1. XRD patterns of the Ni-Nb-O catalysts fresh and used during the ethane ammoxidation.

Figure 2. Temperature- programmed reduction profiles of the Ni-Nb-O catalysts and NiO and Nb₂O₅ reference materials.

Figure 3. H Raman spectra of fresh and used Ni-Nb-O catalysts obtained under dehydrated conditions with synthetic air at 200 °C, a) NiO, b) Nb₂O₅, c) Ni_xNb_yO.

Figure 4. XPS fresh samples (pure NiO and Ni_{0.9}Nb_{0.1} , Ni_{0.6}Nb_{0.4} and Ni_{0.4}Nb_{0.6} catalysts) for A) Nb 3d level and B) Ni 2p_{3/2} level.

Figure 5. HRTEM images of fresh samples Ni_{0.9}Nb_{0.1} (A) and Ni_{0.2}Nb_{0.8} (B), as well as a low magnification HAADF image of Ni_{0.9}Nb_{0.1} (C). HRTEM micrographs of samples Ni_{0.9}Nb_{0.1}(D) and Ni_{0.6}Nb_{0.4} (E) after the catalytic run and (F) X-EDS spectrum of the marked areas.

Figure 6. Ethane ammoxidation over Ni-Nb-O catalysts. A) Ethane conversion versus temperature, B) Selectivity to acetonitrile versus ethane conversion. Reaction conditions: total flow, 20 ml/min; feed composition (% volume), C₃H₈/O₂/NH₃ (9.8/25/8.6), 200 mg of catalyst.

Figure 7. Ethane conversion and yield to acetonitrile as a function of TOS (Reaction conditions: total flow, 20 ml/min; feed composition (% volume), C₃H₈/O₂/NH₃ (9.8/25/8.6), 200 mg of catalyst, T=450°C)

Table 1. Physicochemical characteristics and composition of pure NiO and Ni-Nb-O mixed oxide.

Catalyst	Nb/Ni atomic ratio	S_{BET} (m²/g)	NiO lattice constant (by DRX)*	NiO average crystal size (nm)	Acidity (μmol NH₃ / m²)
NiO	0	19.7	4.1694	47.8	1.912
Ni _{0.9} Nb _{0.1}	0.111	56.9	4.1692	35.0	2.008
Ni _{0.85} Nb _{0.15}	0.176	64.8	4.1602	16.6	2.336
Ni _{0.8} Nb _{0.2}	0.250	65.8	4.1666	16.6	2.813
Ni _{0.7} Nb _{0.3}	0.428	66.2	4.1664	20.2	3.763
Ni _{0.6} Nb _{0.4}	0.666	96.8	4.1634	19.0	3.078
Ni _{0.4} Nb _{0.6}	1.500	93.5	4.1572	16.6	3.544
Ni _{0.35} Nb _{0.65}	1.857	84.2	4.1514	11.4	3.520
Ni _{0.2} Nb _{0.8}	4	46.0	4.1444	14.6	3.338
Nb ₂ O ₅	—	68.0	—	—	0.418

* (200) peak higher intensity

Table 2. Surface composition determined by XPS (Atomic weight percentage)

Catalyst	Nominal composition (% wt.)		Surface composition (XPS) (% wt.)	
	Ni	Nb	Ni	Nb
Ni _{0.9} Nb _{0.1} fresh	90	10	94.1	5.9
Ni _{0.9} Nb _{0.1} used			87.8	12.2
Ni _{0.85} Nb _{0.15} fresh	85	15	86.4	13.5
Ni _{0.85} Nb _{0.15} used			84.9	15.1
Ni _{0.8} Nb _{0.2} fresh	80	20	82.4	17.6
Ni _{0.8} Nb _{0.2} used			80.7	19.3
Ni _{0.7} Nb _{0.3} fresh	70	30	60.4	39.6
Ni _{0.7} Nb _{0.3} used			54.6	45.4
Ni _{0.6} Nb _{0.4} fresh	60	40	65.2	34.8
Ni _{0.6} Nb _{0.4} used			49.0	51.0
Ni _{0.4} Nb _{0.6} fresh	40	60	46.2	53.8
Ni _{0.4} Nb _{0.6} used			44.3	57.7
Ni _{0.35} Nb _{0.65} fresh	35	65	49.0	50.9
Ni _{0.35} Nb _{0.65} used			38.5	61.5
Ni _{0.2} Nb _{0.8} fresh	20	80	18.6	81.4
Ni _{0.2} Nb _{0.8} used			25.5	74.5

Table 3. XPS Binding Energy Data for pure NiO and Ni-Nb-O catalysts and total percentage of each component. a O.S; oxidation state

Catalysts	Ni 2p _{3/2}	BE (eV) (XPS)		
		O.S. ^a	Nb ⁵⁺ (3d _{5/2})	O 1s
NiO	855.7 (56.8%)	3+	-	529.1 (64.2%)
	853.8 (43.2%)	2+		530.3 (35.8%)
Ni _{0.9} Nb _{0.1} fresh	856.1 (45.4%)	3+	206.8	529.3 (54.5%)
	854.1 (54.6%)	2+		530.9 (45.5%)
Ni _{0.9} Nb _{0.1} used	855.4(44.8%)	3+	207.1	529.4 (100%)
	853.4(55.1%)	2+		
Ni _{0.6} Nb _{0.4} fresh	856.1(25.0%)	3+	206.5	529.2 (66.4%)
	853.8(75.0%)	2+		530.5 (33.5%)
Ni _{0.6} Nb _{0.4} used	856.3(30.6%)	3+	206.4	529.4 (100%)
	854.5(69.3%)	2+		
Ni _{0.4} Nb _{0.6} fresh	856.2(36.2%)	3+	206.6	529.3 (69,1%)
	854.4(63.8%)	2+		530.8 (30.9%)
Ni _{0.4} Nb _{0.6} used	856.5(24.1%)	3+	206.5	529.5 (100%)
	854.8(75.9%)	2+		
Ni _{0.2} Nb _{0.8} fresh	855.5(38.5%)	3+	206.5	529.5 (93.2%)
	854.0(61.5%)	2+		531.4 (6.8%)
Ni _{0.2} Nb _{0.8} used	856.7(32.8%)	3+	206.5	529.7 (100%)
	854.9(67.2%)	2+		529.5 (93.2%)

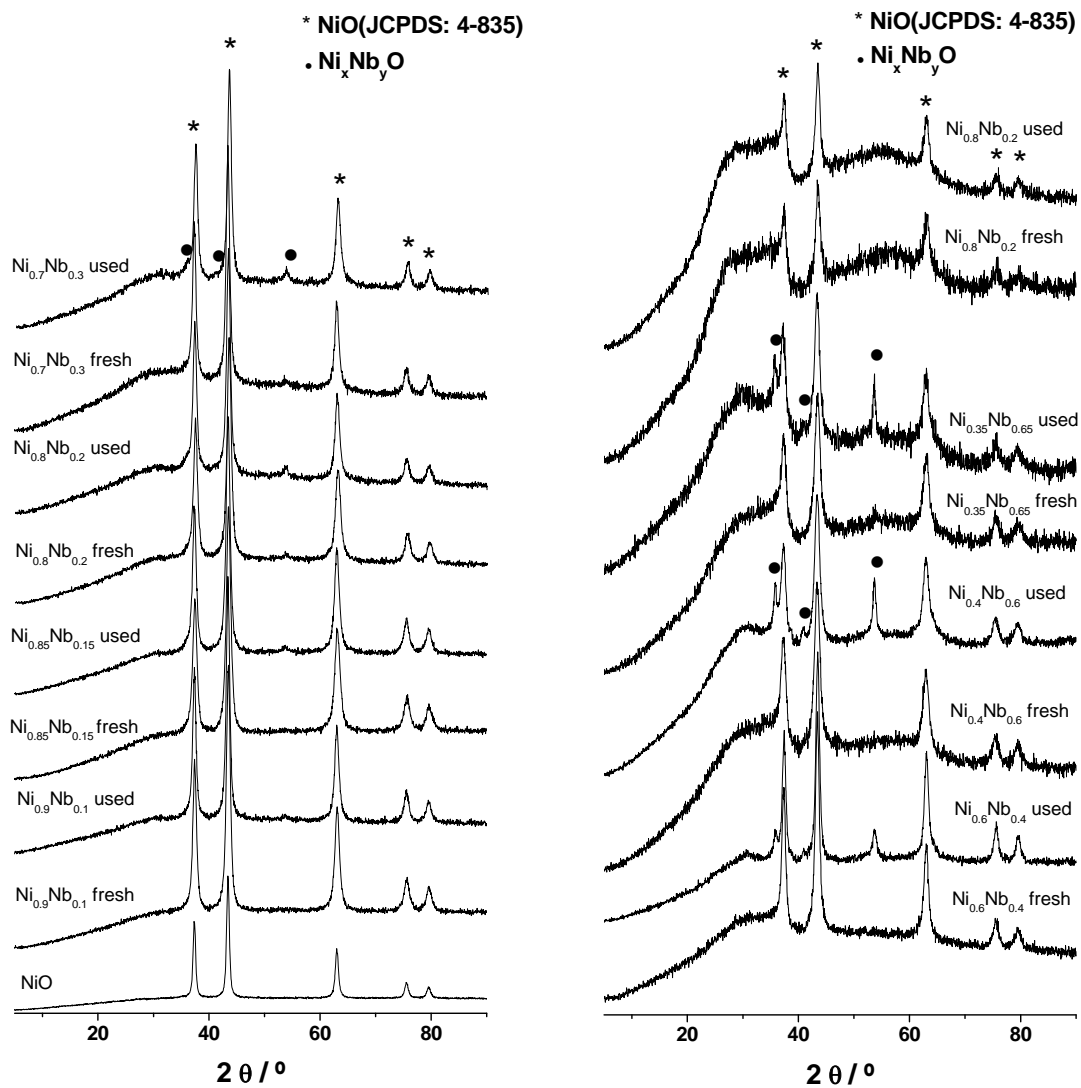


Figure 1

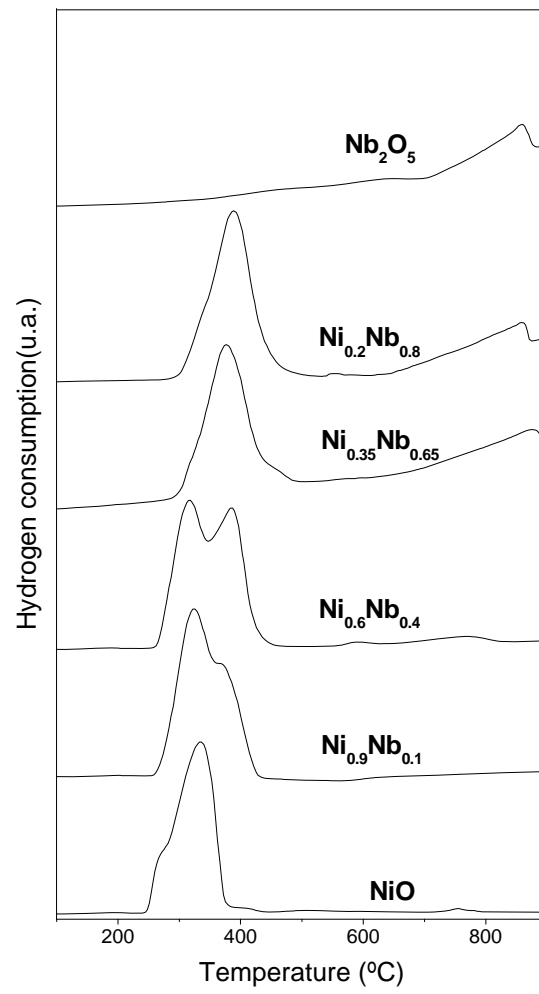


Figure 2

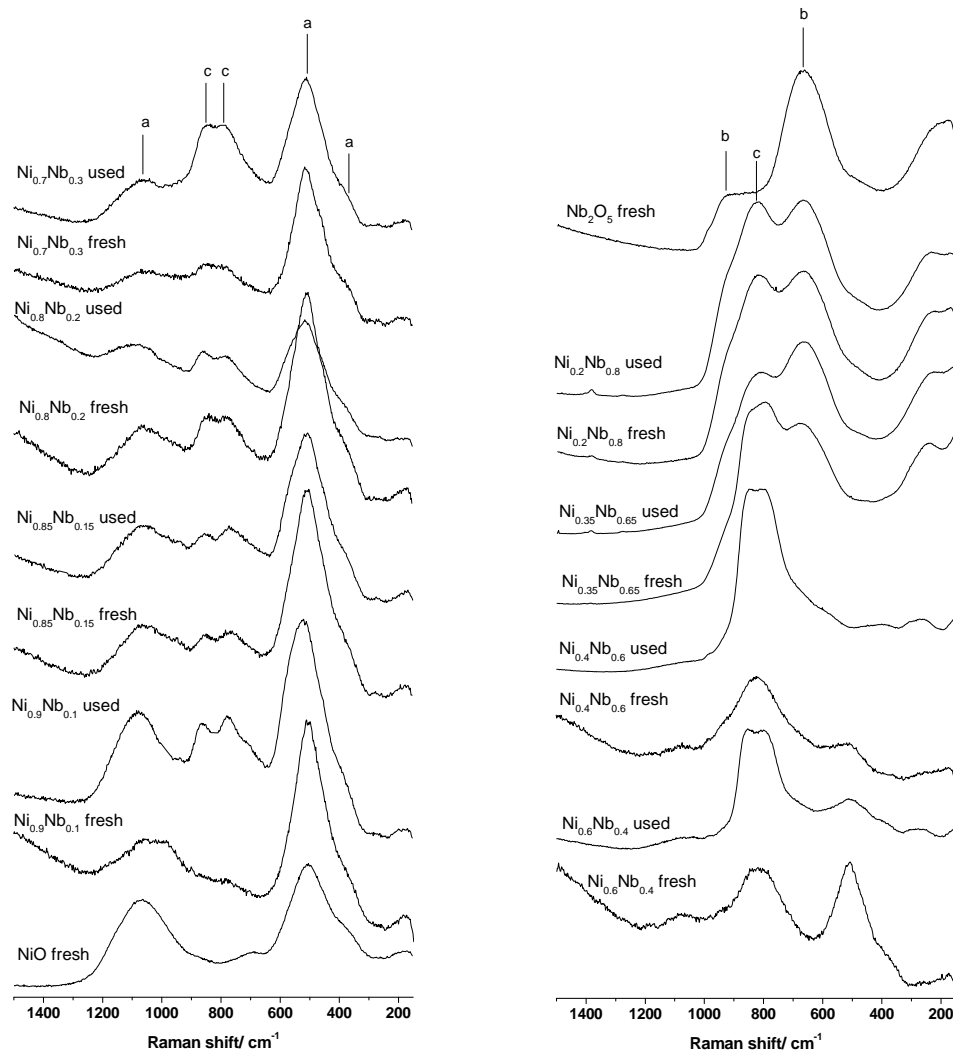


Figure 3

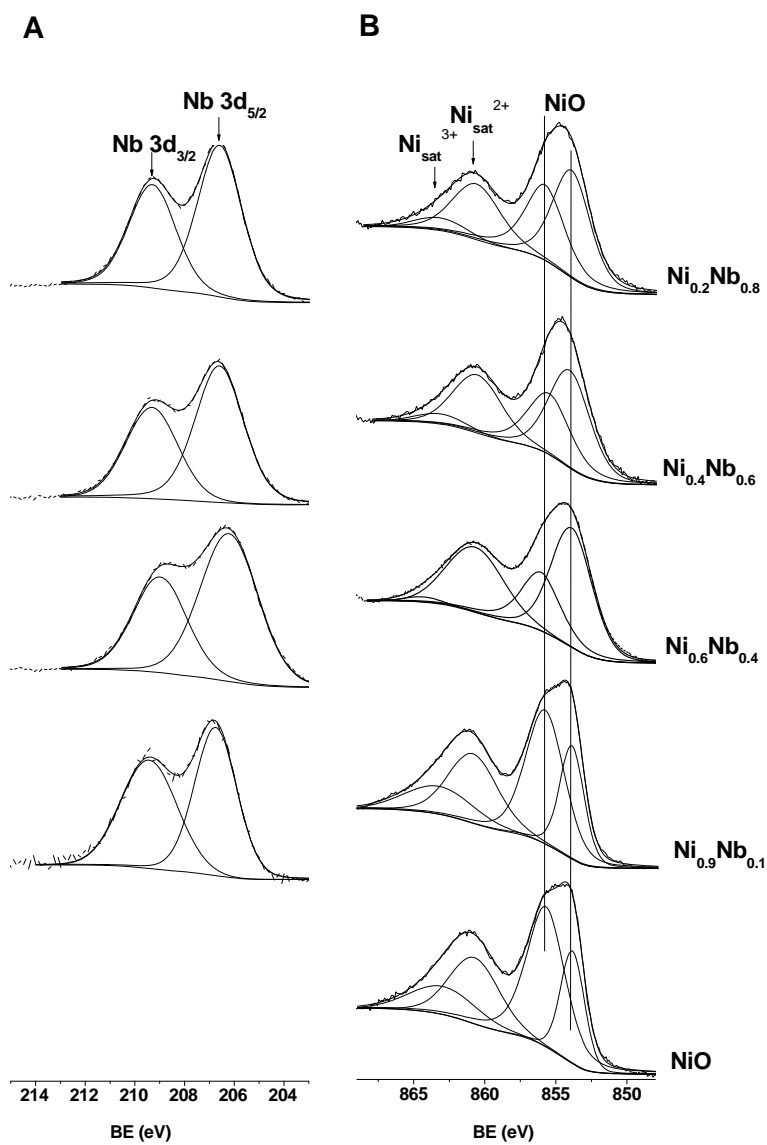


Figure 4

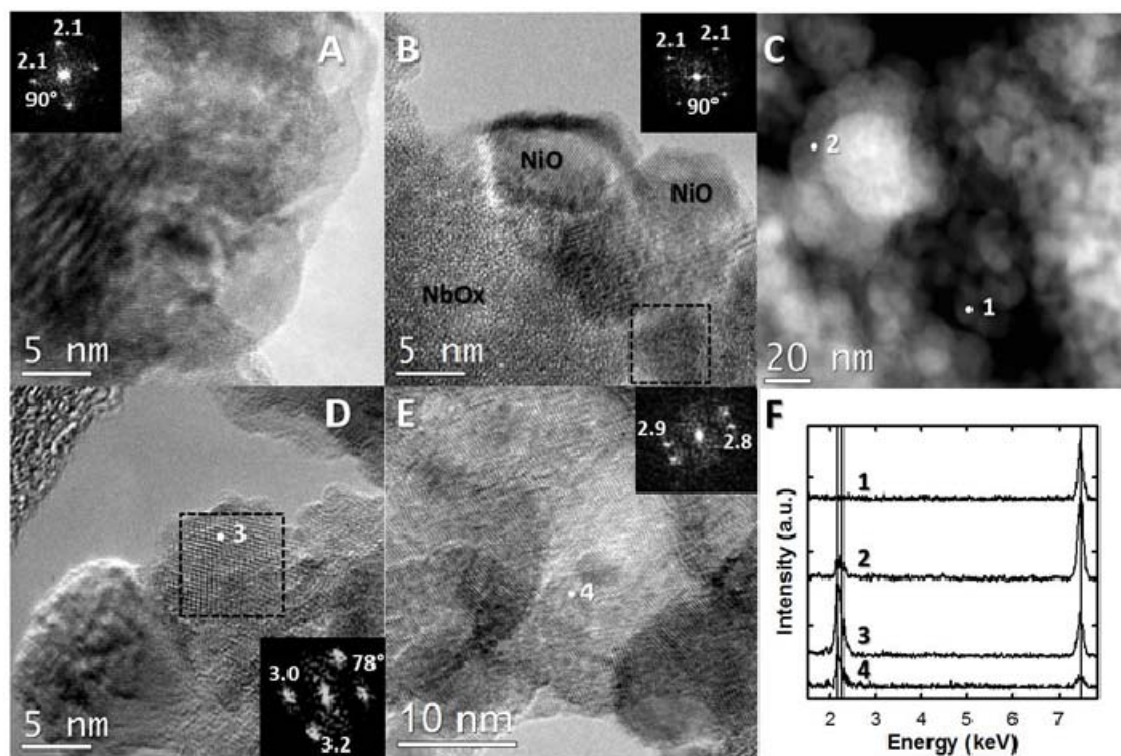


Figure 5

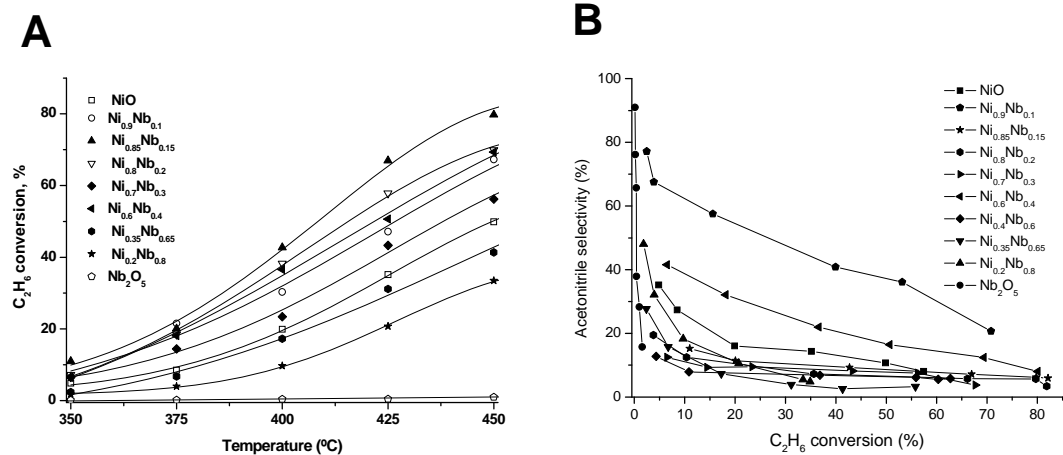


Figure 6

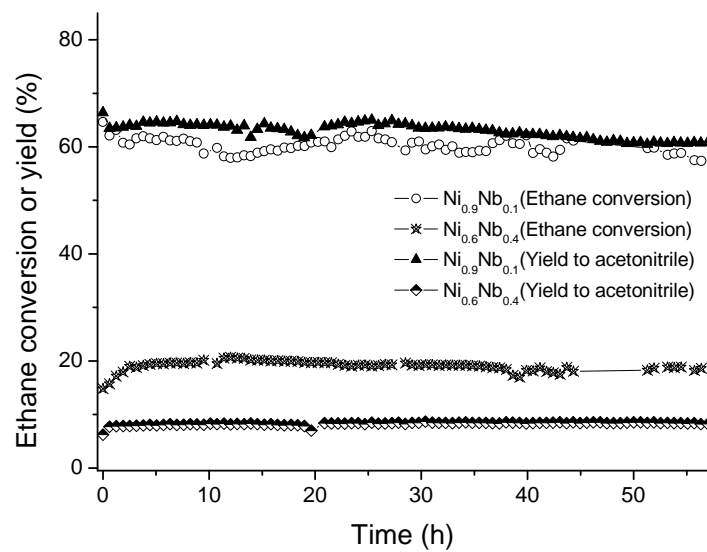


Figure 7

References

- ¹ M. O. Guerrero-Pérez, J. L. G. Fierro and M. A. Bañares. *J. Catal.* 206 (2002) 339.
- ² Kh. Khcheyan, E., *U.S.* 3,751,44,
- ³ W.Ueda, T.Yokoyama, Y. Moro-Oka, T. Ikawa, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24 (1985) 340.
- ⁴ J.F. Brazdil, *Top. Catal.* 38 (2006) 289.
- ⁵ F. Cavani, J.H. Teles, *ChemSusChem* 2 (2009) 508.
- ⁶ F. Cavani, *J. Chem. Tech. Bio.* 85 (2010) 1175.
- ⁷ V.D. Sokolovskii, A.A. Davydov and O.Y. Ovsitser, *Catal. Rev.* 37 (1995) 425.
- ⁸ R. K. Grasselli, *Catal. Today* 49 (1999) 141.
- ⁹ F. Cavani, N. Ballarini, M. Cimini, F. Trifirò, M. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez, *Catal. Today* 112 (2006) 12.
- ¹⁰ M. O. Guerrero-Pérez, J.N. Al-Saedi, V.V. Guliants, M.A. Bañares, *Appl. Catal.* 260 (2004) 93.
- ¹¹ M. O. Guerrero-Pérez, J. L. Rivas-Cortés, J.A. Delgado-Oyagüe, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, *Catal. Today*. 139 (2008) 202.
- ¹² H. Golinska, E. Rojas, R. López-Medina, V. Calvino-Casilda, M. Ziolek, M.A. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez, *Appl. Catal. A* 380 (2010) 95.
- ¹³ A.R Landa-Cánovas, F.J García-García, S. Hansen, *Catal. Today*, 158 (2010) 156.
- ¹⁴ E. Rojas, M. Calatayud, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Catal. Today* 158 (2010) 178.
- ¹⁵ E. Rojas, M. Calatayud, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Catal. Today*, 187 (2012) 212.
- ¹⁶ E. Rojas, M. Calatayud, M.A. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 9132.
- ¹⁷ R. Catani, G. Centi, *J. Chem.Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1081.
- ¹⁸ Y. Li, J. N. Armor, *Chem. Commun.* (1997) 2013.
- ¹⁹ C. Li, Y. Chen, *Therm. Acta* 256 (1995) 457.
- ²⁰ Y. Li, J.N. Armor, *J. Catal.* 173 (1998) 511.
- ²¹ Y. Li, J.N. Armor, *Appl. Catal. A* 183 (1999) 107.
- ²² B. Wichterlová, Z. Sobalik, Y. Li, J.N. Armor, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, 130 (2000) 869.
- ²³ S. I. Cordoba-Torresi, A. Hugot-Le Gaff, S. Joiret, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1554.
- ²⁴ E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 270 (2010) 67.
- ²⁵ E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 237 (2006) 162.
- ²⁶ E. Rojas, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1555.
- ²⁷ M. Salavati-Niasari, F. Davar, M. Mazaheri, M. Shaterian, *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 575.
- ²⁸ B. Solsona, J.M. L J.M. L. L, P. Concepción, A. Dejoz, F. Ivars, M.I. V.I. V.I. *J. Catal.*, 280 (2011) 28.
- ²⁹ N.K. Kotsev, L.I. Ilieva, *Catal. Lett.* 18 (1993) 173.
- ³⁰ I. Nowak, M. Ziolek, *Chem. Rev.* 99 (1999) 3603.
- ³¹ R. López-Medina, J.L.G. Fierro, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Appl. Catal. A* 375 (2010) 55.
- ³² P. Salagre, J.L.G. Fierro, F. Medina, J.E. Sueiras, *J. Mol. Catal. A* 106 (1996) 125.
- ³³ E. Heracleous, A. Delimitis, L. Nalbandian, A.A. Lemonidou, *Appl. Catal. A* 325 (2007) 220.
- ³⁴ M. O. Guerrero-Pérez, J. L. G. Fierro, M.A. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 4032.
- ³⁵ M. O. Guerrero-Pérez, M. A. Bañares, *Catal. Today* 142 (2009) 245.

4.3 Catalizadores soportados de níquel en compuestos de niobio

Una vez estudiado el sistema másico Ni-Nb-O, este capítulo aborda la síntesis y caracterización de materiales catalíticos soportados basados en este sistema. En estos materiales se emplea una pequeña cantidad de fase activa que se deposita en la superficie de otro material que actúa como soporte, el cual es económico, estable y presenta una elevada área superficial. De esta manera se pueden preparar catalizadores baratos y con mejores propiedades mecánicas y de transferencia de calor que los correspondientes másicos, a la vez que es una estrategia para mejorar sus propiedades catalíticas.

ARTICULO 6

Supported bulk-NiO catalysts for the ammoxidation of ethane into acetonitrile

E. Rojas, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares

Catalysis Letter, enviado, 2012

Factor de impacto: 1.907 (*según JCR edition science, 2010*)

Supported bulk-NiO catalysts for the ammoxidation of ethane into acetonitrile

RESUMEN

Los resultados previos con materiales catalíticos másicos concluyen que para tener un catalizador basado en este sistema para la amonoxidación de etano es necesario tener la fase activa NiO ligeramente distorsionada (dopada) con especies de niobio en la superficie del catalizador. Es por ello por lo que en este trabajo se soportaron nanopartículas de NiO sobre un soporte Nb₂O₅. Con el objeto de estudiar la influencia del área del soporte en el tamaño y número de nanopartículas presentes en la superficie del catalizador, se prepararon dos series de catalizadores, una sobre un óxido de niobio con área elevada (197 m²g⁻¹) y otra sobre un óxido de niobio con área menor (37.9 m²g⁻¹), obtenido por calcinación a temperatura elevada del primero. El uso del soporte con área superficial baja limita la dispersión de las nanopartículas NiO limitando la formación de fase mixta Ni-Nb-O, por tanto es más adecuado el uso de un soporte con elevada área superficial. Así, para los catalizadores con bajo recubrimiento en el soporte con alta área se observa una dispersión elevada de especies de NiO con tamaños de partícula pequeños. Con este método de síntesis la interfase Ni/Nb está favorecida. La presencia de la fase mixta Ni-Nb-O, con tamaño de 4-6 nm se confirma por HRTEM en los catalizadores másicos; sin embargo, estos catalizadores no son activos en amonoxidación de etano. Lo cual demuestra que la presencia de fase mixta Ni-Nb-O, en ausencia de NiO, *no es suficiente* para obtener resultados catalíticos satisfactorios. Sin embargo, para recubrimientos elevados existe una cantidad significativa de especies NiO con tamaños de partícula adecuados, con una relación NiO/Ni-Nb-O es cercana a 2; en este caso se obtienen resultados satisfactorios, alcanzando 17% de rendimientos hacia acetonitrilo a temperaturas de reacción moderadas. Es decir, se necesita la coexistencia de NiO y fase mixta Ni-Nb-O interactuando.

Supported bulk-NiO catalysts for the ammoxidation of ethane into acetonitrile

E. Rojas^a, M.O. Guerrero-Pérez^b, M.A. Bañares^a

^a*Catalytic Spectroscopy Laboratory, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica; CSIC; Marie Curie 2; E-28049-Madrid (Spain),* ^b*Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Málaga; E-29071-Málaga (Spain)*

Submitted to: Catalysis Letters

Keywords: supported-nickel catalysts, ammoxidation, ethane, acetonitrile, niobic acid.

Abstract. NiO nanoparticles interacting with Ni-Nb-O mixed phases are both active and selective for ethane ammoxidation. We report the dispersion of such NiO particles on a Nb₂O₅ support in order to have both active phases on the surface of a catalytic material. We show that the activity can be modulated by the size of the NiO nanoparticles and the NiO/Ni-Nb-O ratio. For this approach two series of supported NiO catalysts have been prepared using Nb₂O₅ supports with different surface areas. The catalysts obtained are very promising for the ethane ammoxidation reaction.

Introduction

Acetonitrile is a saturated nitrile that finds many applications in the chemical industry, particularly the pharmaceutical industry, where the global demand accounts for over 70% of the total market[1]. It is used as a reactant in chemical syntheses like the production of malononitrile, pesticides or pharmaceuticals, and as a solvent in the synthesis of pharmaceuticals and intermediates, oligonucleotides, and peptides. High purity acetonitrile is also a key solvent for HPLC analysis, due to its special properties. Unlike other solvents, such as methanol, commercial acetonitrile is not produced by a direct synthesis method, but it is obtained as a by-product during the industrial-scale production of acrylonitrile. Typically, 2-4 liters of acetonitrile are obtained for every 100 liters of acrylonitrile produced. Acetonitrile can also be produced by other methods, such as the dehydration of acetamide, but these do not have commercial relevance.

Indeed, during the period 2008 to 2009, there was a very limited production for acrylonitrile as a result of the world economic downturn [2,3]; the supply of acetonitrile was reduced significantly, probably by at least 50% in 2008, resulting in a sixfold increase in its price. Thus, there is the need to develop a direct commercial process to produce this chemical. Since alkane feedstocks are readily available starting materials, the transformation of ethane into acetonitrile is an attractive process for synthesizing this chemical in only one step. Our previous work shows that the Ni-Nb-O system is a promising catalytic system for such process [4]. There, we performed a bulk catalytic Ni-Nb-O system; however, nanostructured catalysts present valuable advantages for both industrial and academic points of view [5,6,7]: the catalytic properties can be more easily modulated for nanostructured materials, than for bulk materials; in addition, the amount of active phase required is lower due to the high surface-to-volume ratio in nanoparticles. The use of a support, e.g., silica or alumina, significantly helps improving mechanical properties. NiO is the active phase, which is rather inexpensive, but it shows a tendency to sintering. Supporting of nanoscaled particles provides a convenient mean to stabilize them and, in addition, may provide a mean to further tune its properties [6,7,8,9,10]. We reported elsewhere the hierarchical dispersion of NiO nanoparticles on supports using a novel dry nanodispersion method [16]. In such work the NiO nanoparticles were dispersed on the surface of two different Nb₂O₅ materials demonstrating the need of an interaction between NiO and Ni-Nb-O phases for an efficient ethane ammoxidation reaction. This work reports on the effect of NiO nanoparticles size and the NiO/Nb-Ni-O ratio on the direct ammoxidation of ethane into acetonitrile.

Experimental Section

Catalyst preparation

The hydrated niobium pentoxide support (Nb₂O₅-xH₂O, niobic acid) was supplied by Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, Brazil, (CBMM, batch AD/1426, HY-340). This material generated two series of supported catalysts were prepared and labeled as “NBO” and “Nb₂O₅”. NBO series use the fresh hydrated niobium pentoxide support material, while the Nb₂O₅-series uses this support after activation in air at 550°C for 12 h. These supports were impregnated with a nickel acetate tetrahydrate (Ni(CH₃CO₂)₂·4H₂O, >99%, Aldrich) solution; the amount of nickel was calculated in

order to obtain catalysts with Ni contents in the 10-40 wt. % range. This was kept under stirring at 80 °C during 1h to ensure complete dissolution and good mixing of the starting components. The residual water was removed by evaporation in a rotary evaporator at 60°C at reduced pressure of 10-40 mmHg. Finally, the resulting solid was dried at 120 °C for 12 h and then calcined at 450°C during 5 h, at a rate of 10°C /min in synthetic air. The calcined material was crashed and sieved to 0.125-0.250 µm particle size range. A reference NiO sample was prepared by calcination in synthetic air of nickel acetate tetrahydrate at 450°C (10°/min) for 16 h in synthetic air.

Characterization

Nitrogen adsorption isotherms were recorded on an automatic Micromeritics ASAP-2000 apparatus. Prior to the adsorption experiments, samples were outgassed at 140°C for 2 h. BET areas were computed from the adsorption isotherms ($0.05 < P/P_0 < 0.27$), taking a value of 0.164 nm² for the cross-section of the adsorbed N₂ molecule at -196 °C. ICP analyses were made on a PerkinElmer - 3300 DV-Disreggation. The samples were disaggregated with a microwave oven using HNO₃, HF and HCl. The catalysts were analyzed by XRD in a Siemens Krystalloflex D-500 diffractometer, with CuKα radiation, at $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA, and scanning rate of 2°/min for Bragg's angles 2θ from 5 to 90°.

The mean crystallite size, D, is determined by the Scherrer formula:

$$D = \frac{K \lambda}{\Delta 2\theta \cos \theta}$$

The size as defined as (volume)^{1/3} leading to a value ^[11] when is defined as the half-maximum line width. The half-maximum line width from NiO (111) and Ni(200) reflecting planes was employed for niobia-supported catalysts.

Raman characterization of the catalysts was performed under dehydrated conditions. The spectra were recorded with a Renishaw Micro-Raman System 1000 equipped with a cooled CCD detector and an Edge filter to remove the elastic scattering. The samples were excited with the 514 nm Ar line. X-ray photoelectron spectra were recorded on a VG Escalab 200R electron spectrometer provided with a hemispherical energy analyzer and a Mg-Kα X-irradiation source and a hemispherical electron analyzer working at

pass energy of 50 eV. Powdered samples were pressed using small stainless-steel cylinders and mounted on a standard sample probe, placed in a pre-evacuation chamber up to ca. 10^{-5} Torr, before they were moved into the main vacuum chamber. The residual pressure in the turbo-pumped analysis chamber was kept below 7×10^{-9} Torr during data collection. Each spectral region was signal-averaged for a given number of scans to obtain good signal-to-noise ratios. Although surface charging was observed on all the samples, accurate binding energies (BE) were determined by charge referencing with the C 1s line at 284.6 eV. Data processing was performed with the XPS peak program, the spectra were decomposed with the least square fitting routine provided with the software with Gaussian/Lorentzian (90/10) product function and after subtracting a Shirley background.

X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra at the Ni K-edge were measured at room temperature at the BM-25A beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, France. A Si (1 1 1) monochromator was used to select the X-ray beam from the synchrotron light produced by the electron storage ring operated at 1.37 GeV and a maximum current of 200 mA. The Ni K-edge absorption spectra were recorded in the transmission mode, in a photon energy range from 8200 eV to 8800 eV, using a CCD-based detector. Energy calibration and normalization of XANES spectra were performed with the open source software ATHENA-IFEFFIT.

Catalytic activity measurements

The kinetic measurements were carried out in a microreactor system. The gases used were helium (Air liquide, 99.999% purity), oxygen (Air liquide, 99.999% purity), ethane (Air liquide, 99.96% purity), ammonia (Air liquid, 99.999 % purity). The remaining gases, except ethane, were passed through a molecular sieve trap. Ethane was used directly as supplied. The flow rates of the various gases were monitored by pressure transducers (Bronkhorst), which had been calibrated individually for each gas. The reactor consisted of a quartz tube of 29 cm long and 9 mm OD. To prevent the participation of homogeneous reactions, the reactor was designed to minimize gas-phase activation of ethane (no void volume). The axial temperature profile was monitored by a thermocouple sliding inside a quartz tube inserted into the catalytic bed. Heating of the reactor was done by a cylindrical ceramic heating furnace which encircled the

reactor. Tests were made using the following reaction feed composition (% volume): 25 % O₂, 9,8% ethane, 8,6 % NH₃ in helium. The total flow rate was 20 ml/min, corresponding to a gas hourly-space velocity (GHSV) of ca. 3000 h⁻¹. The quantity of catalyst and total flow were determined in order to avoid internal and external diffusion limitations. The reactor outlet is connected to an on-line gas chromatograph (varian CP-3800) equipped with flame ionization and thermal-conductivity detectors, for product analysis. The accuracy of the analytical determinations was checked for each test by verification that the carbon balance (based on the ethane converted) was within the cumulative mean error of the determinations ($\pm 10\%$). Yields and selectivities in products were determined on the basis of the moles of ethane feed and products, considering the number of carbon atoms in each molecule. Two experimental approaches to catalyst testing were used. The turnover frequency (TOF) data were calculated by considering the amount of acetonitrile produced per Ni atom incorporated in the catalysts formulation.

Results

The BET surface areas are listed in [Table 1](#). The NBO support presents a high surface area (197.0 m²/g) that decreases after impregnation and calcination in the corresponding supported samples. As expected, for the NBO series, the BET surface area values decreases as the NiO coverage increases, along with the NiO average crystal size as calculated by XRD. The Nb₂O₅ series presents lower BET surface area values, since the Nb₂O₅ support present a lower value than the NBO sample. But the trends for the both series are quite similar, decreasing with NiO coverage, although the changes observed with increasing NiO loading are lower. Based on XRD data, the particle size is larger for the Nb₂O₅ series at low NiO loading (10-30 wt %), and smaller at higher NiO loading. NiO particles are larger on the NBO series at high loadings (35-40%).

[Table 1 \(here\)](#)

The XRD patterns of the supports and for the fresh and used samples are shown in [Figure 1](#). The pattern of pure NiO sample shows reflections at $2\theta = 37.2$ (110), 43.2 (200), 62.7 (220), 75.4 (311) and 79.4° (222) with a lattice constant of $a = 4.1694 \text{ \AA}$, which is consistent with the cubic rock salt structure with Ni in octahedral sites and very

close to the reference pattern (JCPDS: 4-835)[12]. [Figure 1A](#) shows the diffraction patterns corresponding to the NBO series. NBO support pattern presents two broad peaks near 27° and 55° , attributed to an amorphous niobium phase [13,14], these bands are also visible in the NBO-supported catalysts. The NiO diffraction pattern is evident at NiO loading above 20%. Both fresh and used NBO-samples exhibit additional peaks at $2\theta = 26.6, 35.8, 38.5, 40.8, 53.5^\circ$, which have been detected also in bulk Ni-Nb-O catalytic materials [16], and assigned to a mixed Ni-O-Nb phase. In a previous work the same pattern was found for Ni-Nb-O bulk catalytic materials, the HRTEM study showed that it corresponds to the presence of two different Ni-Nb-O structures, with different particle size and Nb/Ni atomic ratio [7].

The diffraction peaks at $2\theta = 22.6^\circ$ (001), 28.3° (180), 28.8° (200), 36.4° (181), 36.9° (201), 46.0° (002), 50.6° (380), 54.9° (182) dominate the XRD patterns of the Nb₂O₅-series; these correspond to the hexagonal TT-Nb₂O₅ phase (JCPDS: 7-61) [15]. The pattern of NiO is also apparent in the fresh and used catalysts; as expected, the intensity of its peaks increases with NiO loading. The peaks associated with a Ni-Nb-O phase in the NBO series are also visible in fresh and used catalysts in Nb₂O₅-series at loading values higher than 20%.

The intensity of the Ni-Nb-O phase diffraction peaks is weaker in the Nb₂O₅-series than in the NBO-series. A Ni-Nb-O/NiO population ratio was estimated using the most intense diffraction peaks of both phases ([Table 1](#)). The Ni-Nb-O/NiO ratio is higher in the NBO series than in the Nb₂O₅ one; such a ratio decreases upon use in ethane ammoxidation. The lower Ni-Nb-O/NiO ratio in the Nb₂O₅-series does not significantly change upon use in reaction. Thus, nickel and niobium oxides further blend during ethane ammoxidation into Ni-Nb-O mixed phase, which is consistent with operando Raman-GC observations of this system during such ammoxidation reaction [20].

[Figure 1](#) and [Figure 2](#) (here)

The *in situ* Raman spectra of the supports and of the catalysts at dehydrated conditions (synthetic air, 200 °C) are shown in [Figure 3](#). [Figure 3A](#) shows the spectra corresponding to the NBO series, which exhibits two broad bands near 798 and 849 cm⁻¹

¹ in addition to those of the support (914 , 667 and 230 cm⁻¹), that are visible for coverages up to 30%. The intensity of these signals increases with NiO loading. Such bands have been detected in bulk Ni-Nb-O catalysts.¹⁶ These bands are related to the diffraction peaks at $2\theta = 26.6, 35.8, 38.5, 40.8, 53.5^\circ$ (Figure 2A). A previous study combining HRTEM, XRD and Raman spectroscopy[11] reports the presence of two different Nb-O-Ni mixed phases: one, characterized by two Raman bands near 797 and 854 cm⁻¹, that present a low Nb content smaller particle size (4-6 nm), and another with one Raman band near 816 cm⁻¹, higher niobium content and larger particle sizes (20-50 nm). Thus, the presence of the two Raman bands for all the catalysts indicate that for this series the Nb-Ni-O phase with small particle size is present, and that the other mixed phase enriched with Nb, detected with the bulk catalysts in the previous paper, is not present. The use of the support enhances the formation of the Nb-Ni-O particles with small crystal size, which is quite an important factor that determines the catalytic properties of these materials. Figure 3B shows the spectra corresponding to the Nb₂O₅-series, in this case the two Raman bands corresponding to the Nb-Ni-O mixed phase are detected in the fresh and used samples with high NiO coverages (up to 25%) in line with XRD analyses.

Figure 3A and 3B (here)

Figure 4 shows the XP spectra of all the samples. For all the samples, the BE obtained for niobium are characteristic of Nb⁵⁺ species[17]. NiO spectra show signals at 855.0 and 865.9 eV (Ni²⁺ and Ni³⁺, respectively) along with the corresponding satellites at 862.2 and 867 eV [18]. Both oxidation states are present for Ni species on all samples. The catalysts with lower coverages (10-20 wt%) exhibit higher Ni²⁺ population. The analysis of the XANES region provides additional information on the symmetry and the oxidation state of the Ni. Figure 5 shows the Ni K-edge XANES profiles of some representative supported catalysts, and that of NiO reference. As expected, all samples exhibit strong lines, similar to NiO. The spectra exhibit two regions: the pre-edge peak (~8328 eV) corresponding to transitions of 1s photoelectron to 3d orbitals and the main edge peak (~8361 eV), which corresponds to transitions of 1s to p symmetry levels[19,20].

Figures 4 and 5 (here)

Figure 6 shows ethane conversion and the yield values to main products delivered versus reaction temperature by both series during ethane ammoxidation. These results show that acetonitrile is the main product in all the cases. The activity of NBO series is quite low at low loadings, with ethane conversion below 10%, whereas the Nb₂O₅-series delivers higher ethane conversions and, subsequently, higher acetonitrile yields. The activity is higher on NBO series at higher loadings, affording nearly 18 % yield at 425°C. This values is very close to that reported for the bulk supported catalysts under the same conditions [7]. This trend is also apparent in Figure 7, which shows acetonitrile selectivity versus ethane conversion profiles. The selectivity to acetonitrile is higher for the catalysts with higher NiO loading for NBO-series (Figure 7(a)). Acetonitrile selectivity remains quite high (up to 60%) in the conversions range studied, and higher than those reported for the bulk series[7]. Acetonitrile selectivity is lower for the samples with low coverage in the NBO series, while the Nb₂O₅ series delivers lower selectivity (30-35 wt%) at high NiO loading values(Figure 7(b)). Figure 8 shows the acetonitrile produced versus NiO coverage for both series, expressed as activity per nickel site (TOF values, Figure 8A) and per gram of catalysts. The Nb₂O₅-series is more active below 25 wt.% NiO loading, while the NBO-series is more efficient at high NiO loading. The productivity to acetonitrile versus NiO coverage obtained over both series catalysts are shown in the Figure 8B. The productivity to acetonitrile obtained over Nb₂O₅-series catalysts are much higher than that obtained over NBO-series below 25 wt.% NiO loading (ca. 5 times), while the NBO-series show highest productivity at high NiO loading.

Figures 6, 7 and 8 (here)

Figure 9 shows the XRD Ni-Nb-O/NiO intensity ratio (Table 1) vs. the yield to acetonitrile in the NBO-series; these data were not plotted for the Nb₂O₅-series due to the low intensity of these peaks. The best performance values correspond to the samples with NiO loading in the 30-40 wt.% range, which correspond to a Ni-Nb-O/NiO XRD intensity ratio near 0.5. These results are in line with those reported previously[21] and shows that the presence of NiO sites along with Ni-Nb-O is necessary for efficient ethane ammoxidation. In addition, the catalytic data reported here indicate that NiO and

Ni-Nb-O phases are more active when they are present with an adequate crystal size. In order to have a high amount of dispersed NiO nanoparticles, it is more convenient the use of a support with high surface area (NBO series).

Figure 9 (here)

Discussion

NiO coverage and the nature of niobia support have a clear effect on catalytic performance, which appears to be related to the nature of Nb-Ni interaction, since the size and nature of the active phase can be modulated by the use of the appropriate support and NiO loading (Scheme 1). High-surface area niobia support (NBO) favors NiO particles dispersion, which size, as calculated by XRD, remains low (Table 1). Such scenario favors the Ni-Nb interfaces and thus the formation of Nb-Ni-O phases. At low coverage on NBO, the extent of Ni-Nb-O active phase formation is significant, minimizing the presence of remaining NiO nanoparticles; the activity of these catalysts is not satisfactory (Figure 9). This confirms the relevance of coexistence of Ni-Nb interaction along with NiO domains for ethane ammoxidation. Activity results suggest that Nb-Ni interaction steers selectivity towards nitrile insertion, but the coexistence of NiO is also necessary. XRD diffraction intensities have been used to estimate an optimal Ni-Nb-O/NiO ratio, which value is near 0.5.

For catalysts with high coverage the trend is the opposite to that observed at low loadings (Figure 8), in this case the NiO particles dispersion is lower, and the particle size in the case of the catalysts prepared with the high surface area support (NBO) is higher, and present better performances (Figure 8 and Figure 9). For the same NiO contents and using the support with low surface area, the NiO particles can be agglomerated, since for Nb₂O₅ series the XRD patterns indicate that the structure is more close to a mixture of Nb₂O₅ and NiO oxides than a supported catalysts (scheme 1(b)), thus, in this case the NiO particle sizes found are smaller than for the NBO series for the same NiO contents (Table 1). Although in this case the amount of both Ni and Nb species is high, the characterization data indicate that the extent of formation of Nb-Ni-O phases is not favoured in this case (Nb₂O₅ support at high loading).

Thus, the catalysts with 40% NiO content on the NBO support present a very high and promising ethane ammoxidation results (Figure 8), with a high acetonitrile production per gram of catalysts. Since this sample presents a high amount of NiO nanoparticles with the adequate length and approximately half amount of Nb-Ni-O particles (Scheme 1(a)). Raman spectroscopy (Figure 3A) have shown that with this synthesis method the Nb-Ni-O mixed phase that forms is the desired in order to obtain a selective catalysts for acetonitrile formation. Lemonidou et al.²¹ identified two different mixed phases in these catalytic materials by HRTEM and studied their catalytic properties during the ethane ODH reaction. One is a Ni-rich crystallized phase with some Nb cations incorporated in the NiO lattice, and the other a highly distorted Nb-rich phase. Lately, we corroborate the presence of these two different structures by HRTEM¹¹, assigned the corresponding Raman bands, and studied their performance for the ammoxidation reaction, concluding that better performances are obtained with the enriched Ni structure, that presented a smaller particle size than the Nb enriched one. The data studied in the present paper indicate that the impregnation method on the support with high surface area (NBO) enhances the Nb-Ni interaction but not in a high extent, which means that only a small amount of Nb particles are doing the NiO structures, since only the Ni-enriched Ni-Nb-O phase have been identified in the NBO series. This fact also explains the good performances found in these catalysts.

Scheme 1

Thus, and in line with the results obtained with other catalytic systems^{10,22,23}, such as Sb-V-O, VPO, or Mo-V-Nb-Te-O, when the active phases (NiO, in this case), are nanoscaled with the use of an adequate support, the catalytic performance of such phases can be enhanced, and in addition, it is easier to modulate the activity by controlling the type and number of active phases on the surface of the catalysts. Such control can be made by the use of the adequate support and with the appropriate synthesis parameters. Supporting nanoscaled bulk catalysts improves their cost and mechanical properties; in addition, they increase the exposure of active site, triggering the activity per gram of active component.

Conclusions

The results have shown that both NiO and Ni-Nb-O mixed phase are required to deliver efficient ethane ammoxidation. This work shows that the NiO particle size and the NiO/Nb-Ni-O ratio can be modulated with the BET surface area of the support and with the NiO coverage. These results indicate that the ideal NiO/Nb-Ni-O XRD intensity ratio is 2; the catalyst do not have enough active species at lower NiO contents. By modulating these factors, it is possible to prepare supported catalysts using an economic and simple preparation procedure; this catalyst performs better than their bulk counterparts. The support endows them with better mechanical properties, and provide an easy method to control NiO particle size and modulate its interaction with niobium sites.

Acknowledgments

The Ministry of Science and Innovation (Spain) funded this study under project CTQ2011-25517-E. E. Rojas thanks CONACYT (Mexico) for her PhD program fellowship. We acknowledge the European Synchrotron Radiation Facility for provision of synchrotron radiation facilities (Spanish CRG X-ray beamline, Grenoble, France), and also to German Castro and Ivan da Silva, Spline staff members, for their help in XANES measurements. The authors thank R. López-Medina for his help with catalytic tests. The authors thanks to the CBMM, Brazil, for providing the hydrated pentoxide sample.

Figure Captions

Figure 1. XRD patterns of fresh and used niobic acid supported-nickel catalysts.

Figure 2 XRD patterns of fresh and used niobia supported-nickel catalysts.

Figure 3A. *In situ* Raman spectra of dehydrated fresh and used niobic acid supported-nickel catalysts.

Figure 3B. *In situ* Raman spectra of dehydrated fresh and used of niobia supported-nickel catalysts.

Figure 4A. XPS spectra of niobic acid supported-nickel catalysts in the Ni 2p_{3/2} and Nb3d regions.

Figure 4B. XPS spectra of niobia supported-nickel catalysts in the Ni 2p_{3/2} and Nb3d regions.

Figure 5. XANES spectra of A) niobic acid supported-nickel catalysts and B) niobia supported-nickel catalysts.

Figure 6A. Ethane conversion and yield profiles for products different vs. temperature on; A) 10Ni/NBO, B)20Ni/NBO, C)25Ni/NBO, D)30Ni/NBO, E)35Ni/NBO, F)40Ni/NBO.

Figure 6B. Ethane conversion and yield profiles for products different vs. temperature on; A) 10Ni/Nb₂O₅, B)20Ni/ Nb₂O₅, C)25Ni/Nb₂O₅, D)30Ni/Nb₂O₅, E)35Ni/Nb₂O₅.

Figure 7. Acetonitrile selectivity as a function of ethane conversion for (a) niobic acid supported-nickel and (b) niobia supported-nickel catalysts .

Figure 8. A) Acetonitrile produced per Ni site (TOF values) and B) Productivity in both niobic acid and niobia supported-nickel catalysts. reaction conditions; feed composition (% volume), C₃H₈/O₂/NH₃/He (9.8/25/8.6/x), 200 mg of catalyst, T=425 °C.

Figure 9. Intensity ratio of Ni-Nb-O/NiO phases on function of yield to acetonitrile. Calculated with the more representative peaks of Ni-Nb-O and NiO phase on XRD.

Scheme 1. NiO and Ni-Nb-O nanoparticles on the two different supports (NBO and Nb₂O₅).

Table 1. Surface area, lattice constant and NiO average crystal of references materials and of all catalysts.

Catalyst	Composition (ICP) (%) wt.) Ni	S _{BET} (m ² /g)	Lattice constant (by DRX) (200) (Å°)	NiO average crystal size (nm) ^a	I _{Ni-Nb-O} ^c / I _{NiO} ^c	
					fresh	used
References materials						
NBO ^b	-	197.0	-	-	-	-
NiO	100	19.7	4.1694	47.8	-	-
Nb ₂ O ₅	-	37.9	-	-	-	-
NBO - Series						
10Ni/NBO	9.9	69.1	n/d	-	-	-
20Ni/NBO	18.5	57.8	4.1820	14.6	2.42	3.09
25Ni/NBO	26.4	54.9	4.1835	16.4	1.09	1.24
30Ni/NBO	30.8	47.8	4.1780	20.3	0.88	1.28
35Ni/NBO	33.3	48.3	4.1770	29.3	0.62	0.60
40Ni/NBO	41.3	48.5	4.1907	37.7	0.35	0.49
Nb ₂ O ₅ - Series						
10Ni/Nb ₂ O ₅	9.2	36.9	4.1922	8.2	-	-
20Ni/Nb ₂ O ₅	17.1	37.1	4.1715	16.5	-	0.14
25NiNb ₂ O ₅	23.7	33.5	4.1633	20.3	0.13	0.19
30Ni/Nb ₂ O ₅	26.1	34.9	4.1541	24.0	0.13	0.12
35Ni/Nb ₂ O ₅	32.9	35.4	4.1419	26.3	0.11	0.20
40Ni/Nb ₂ O ₅	36.0	29.9	4.1393	32.9	0.12	0.13

^a (200) peak higher intensity, ^b Nb₂O₅-xH₂O (niobic acid), ^ccalculated from more representative peaks of Ni-Nb-O and NiO phase on XRD

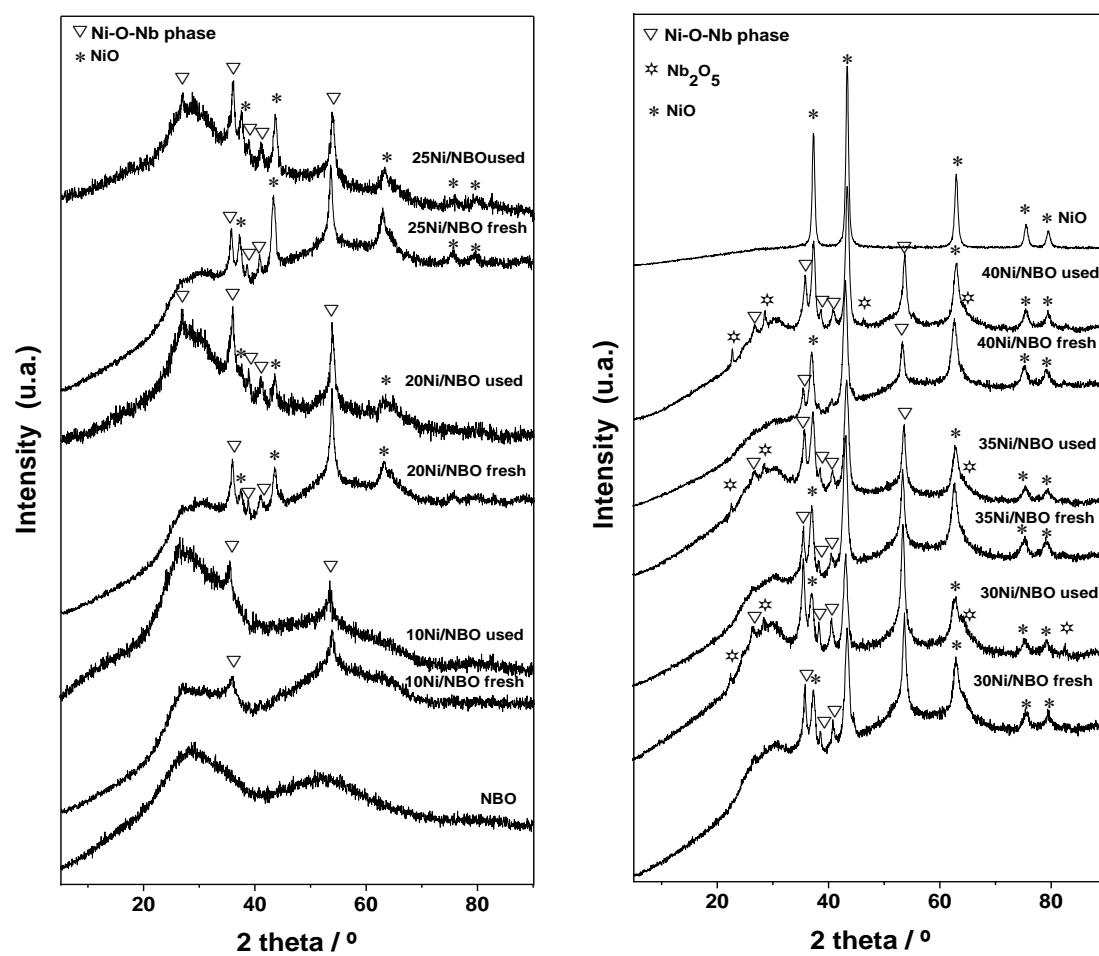


Figure1

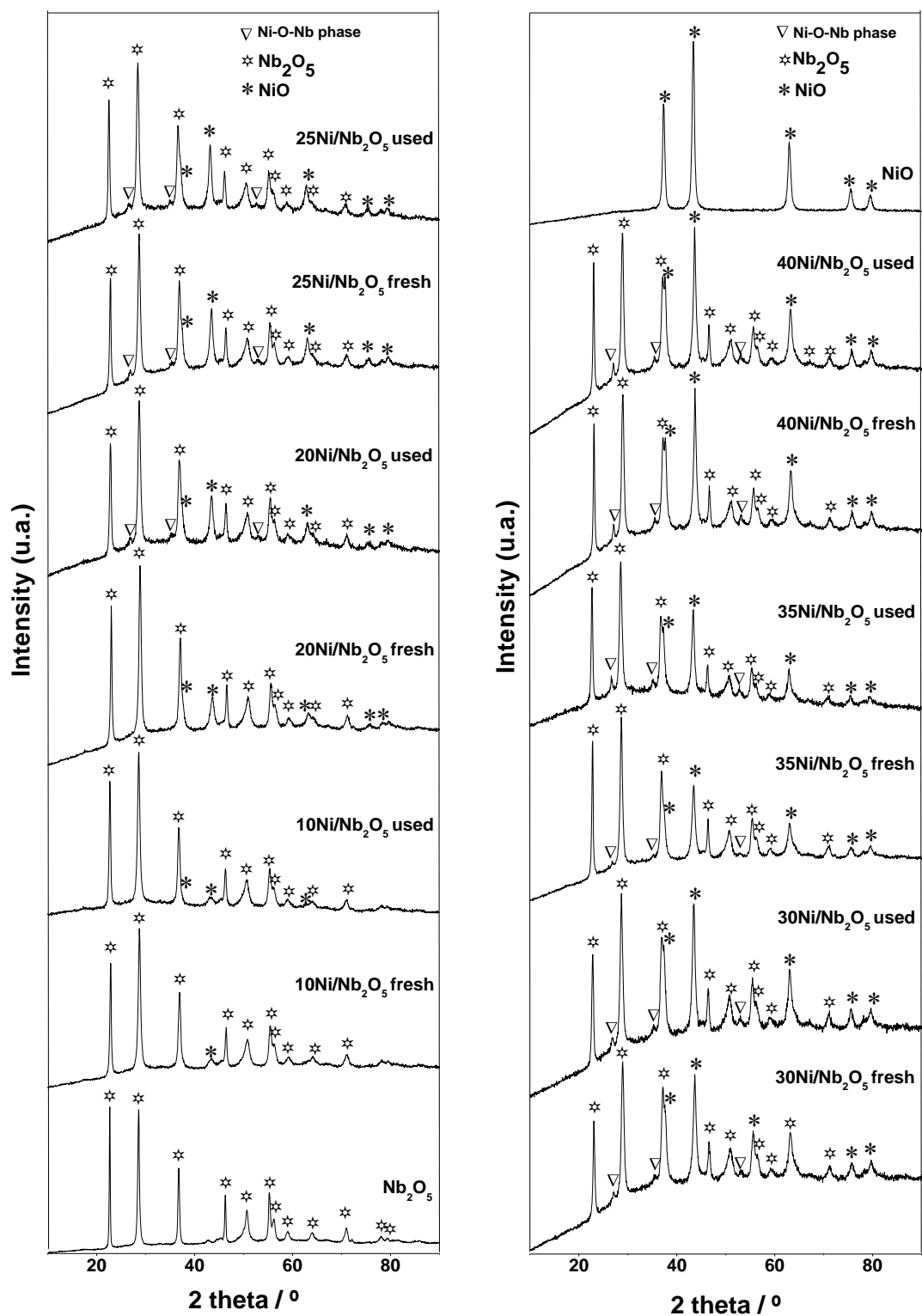


Figure 2

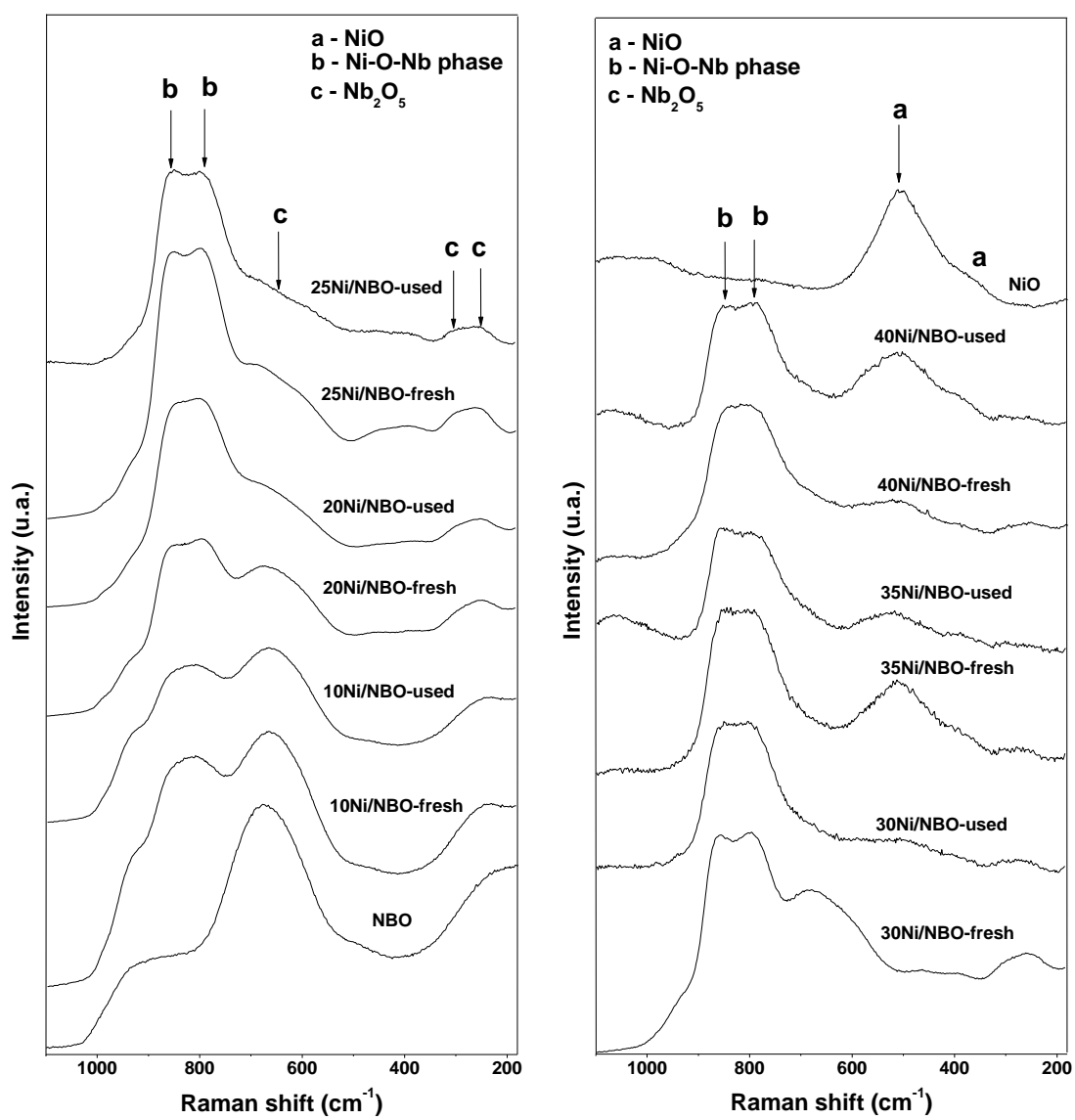


Figure 3A

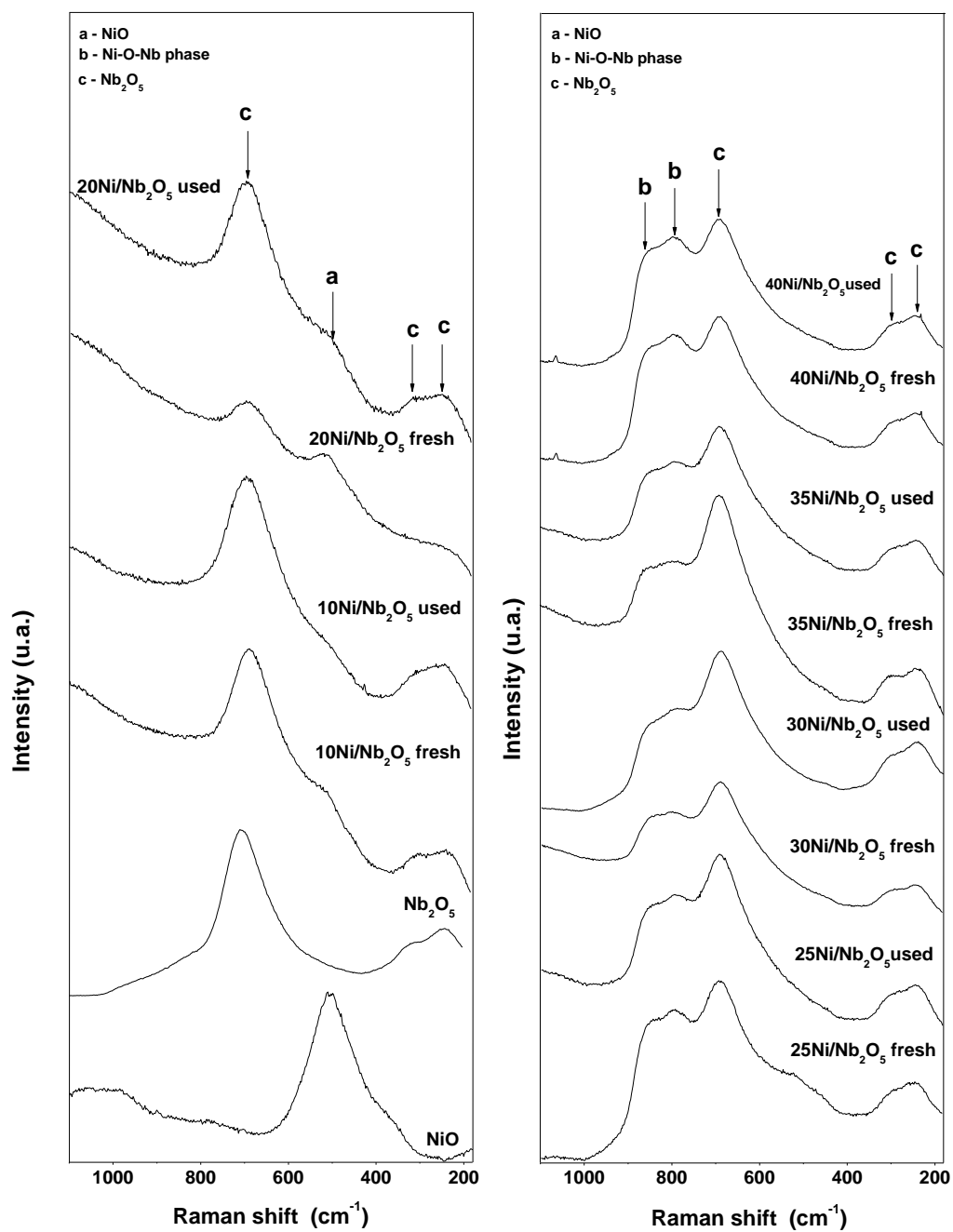


Figure 3B

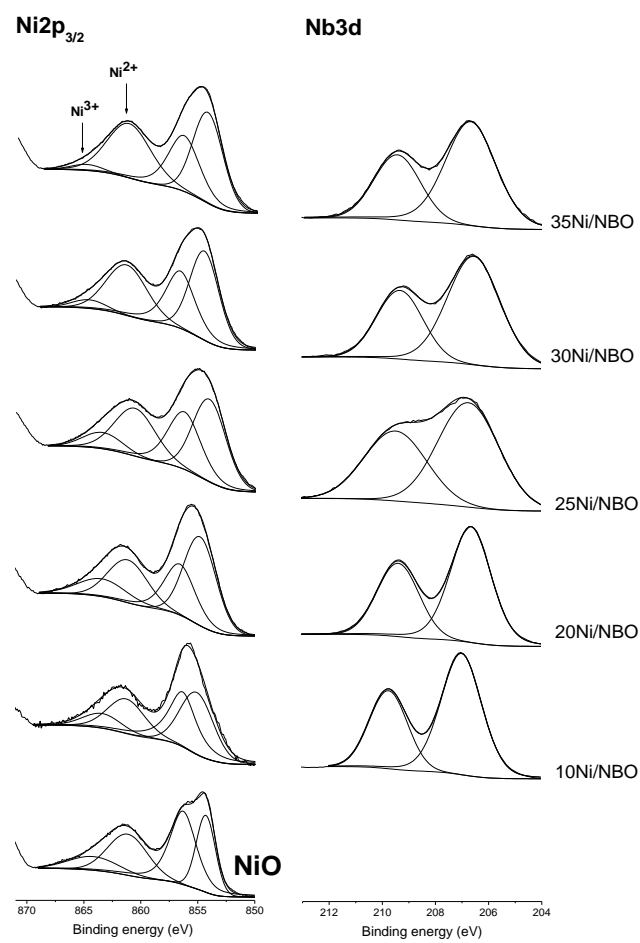


Figure 4A

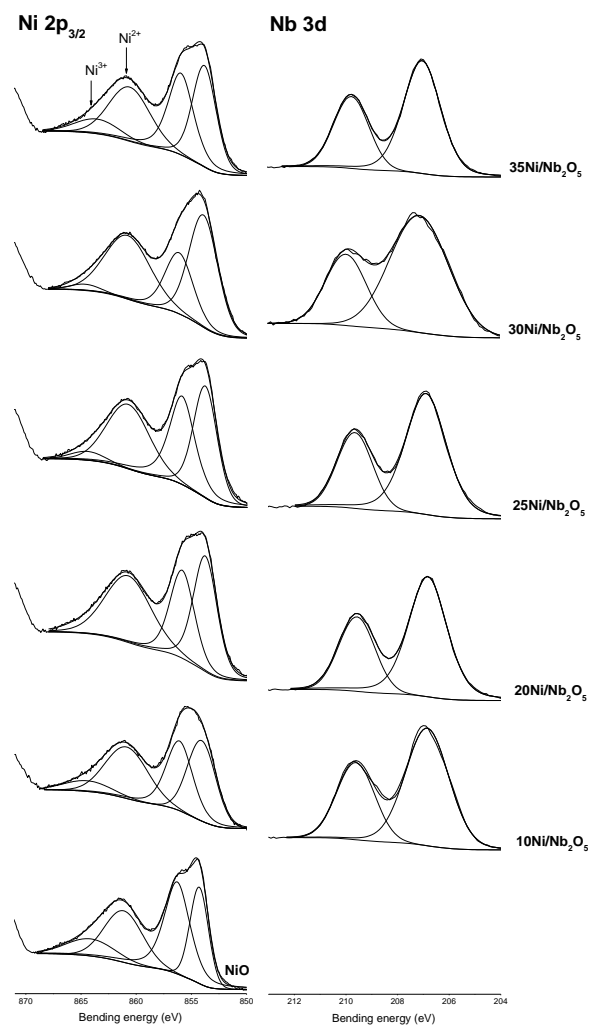


Figure 4B

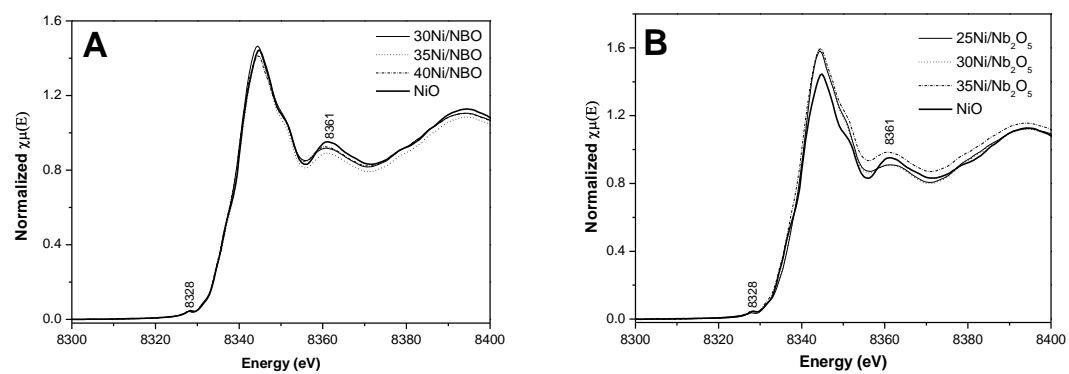


Figure 5

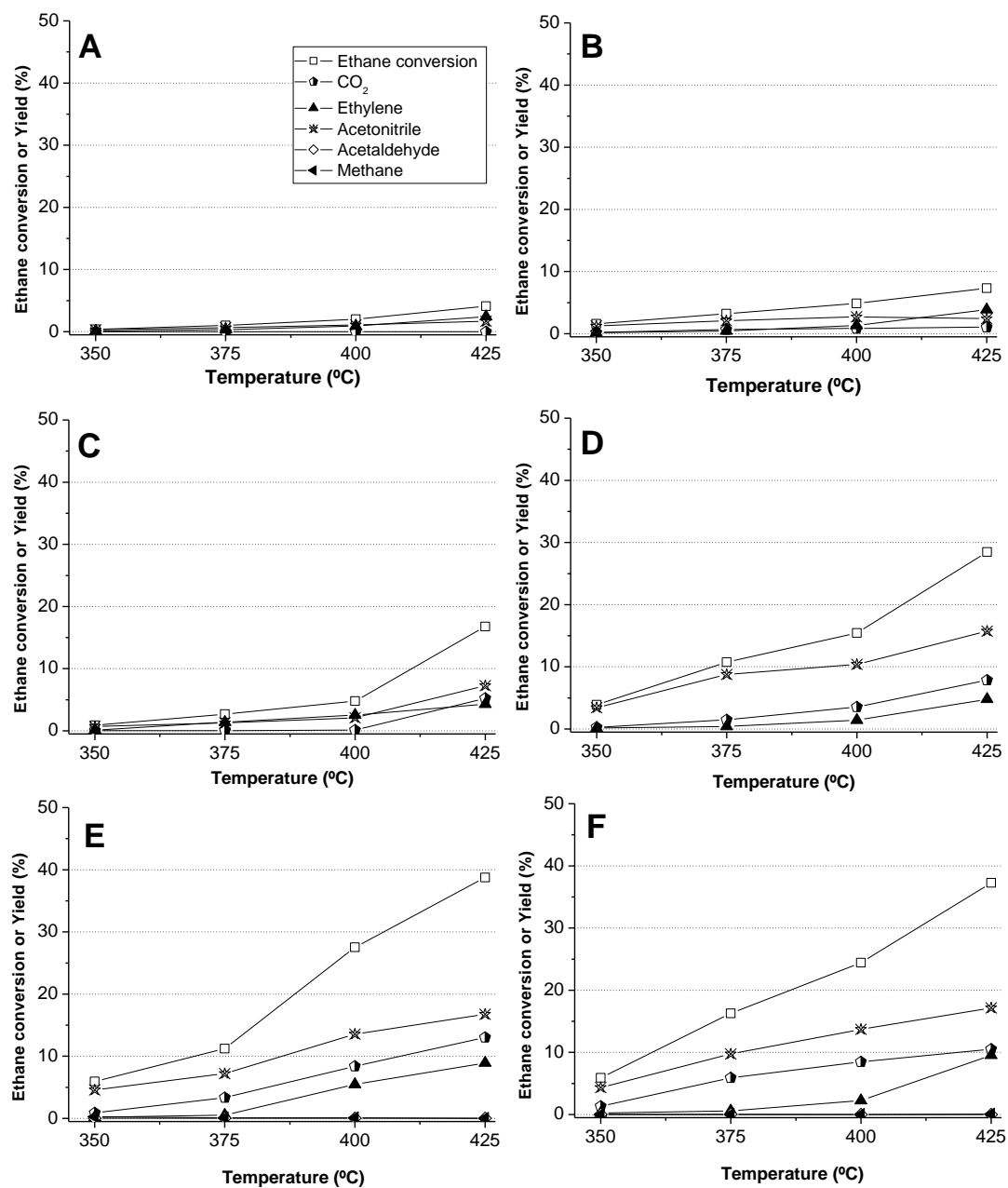


Figure 6A

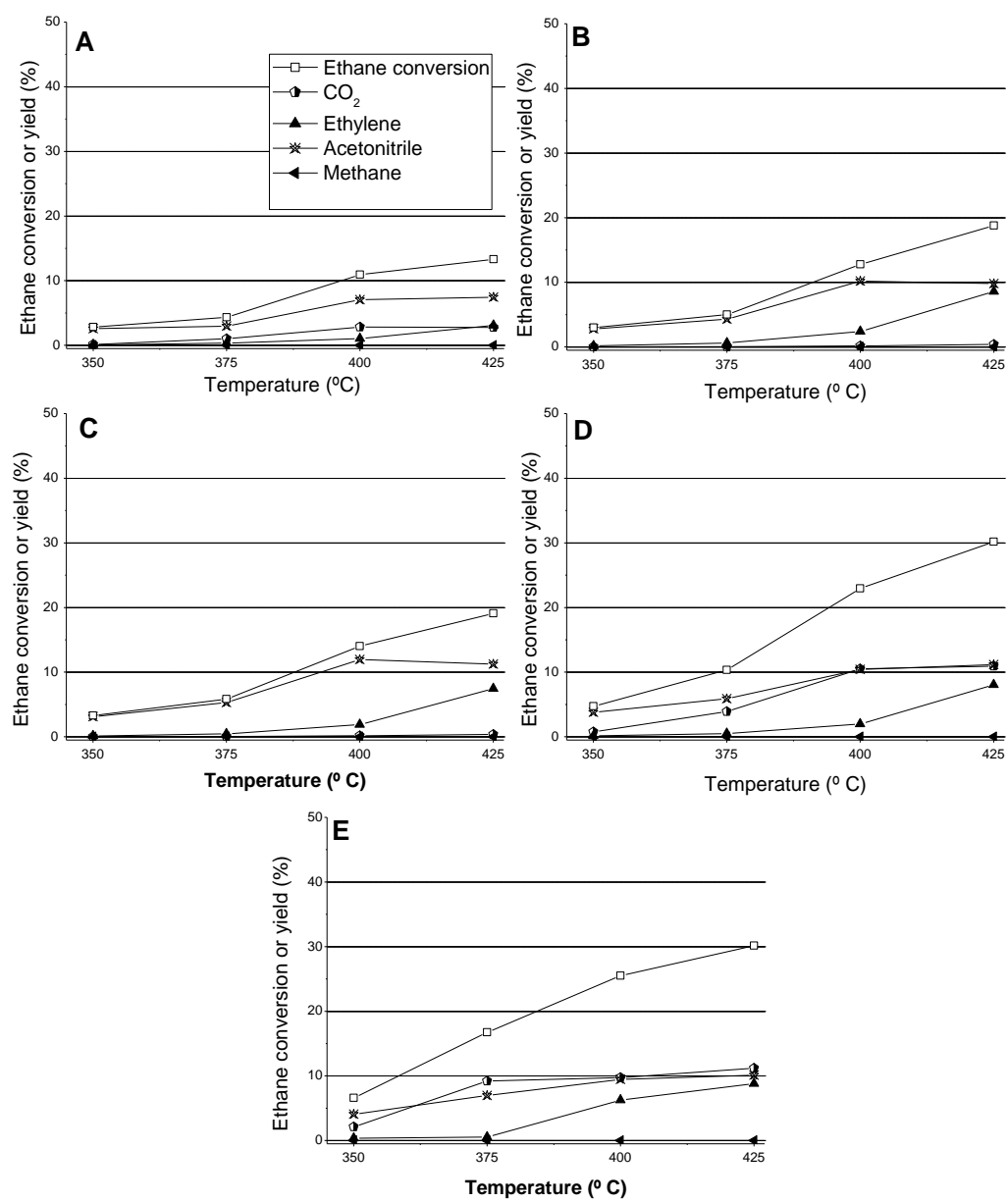
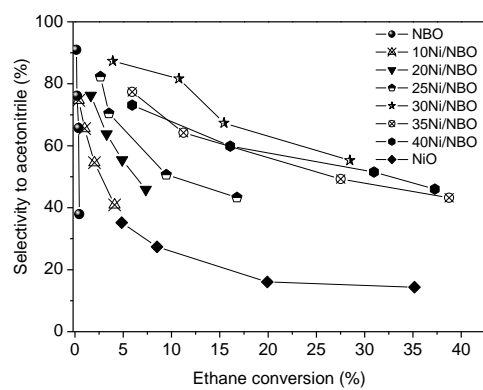
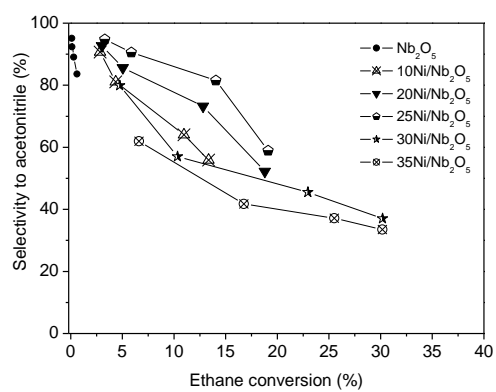


Figure 6B



(a)



(b)

Figure 7

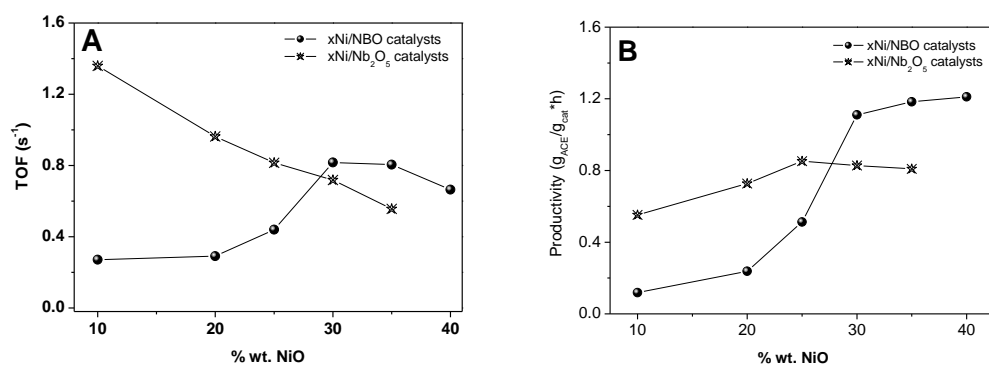


Figure 8

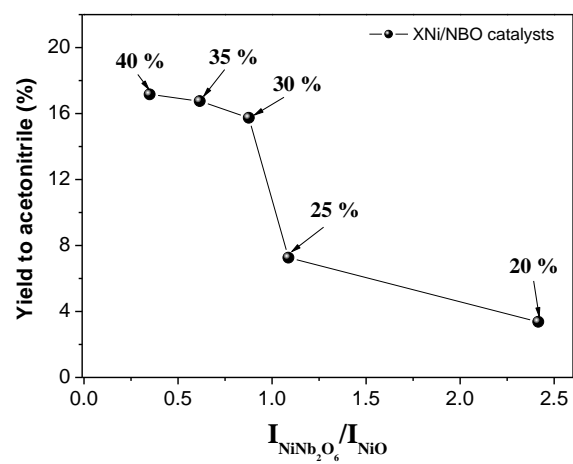
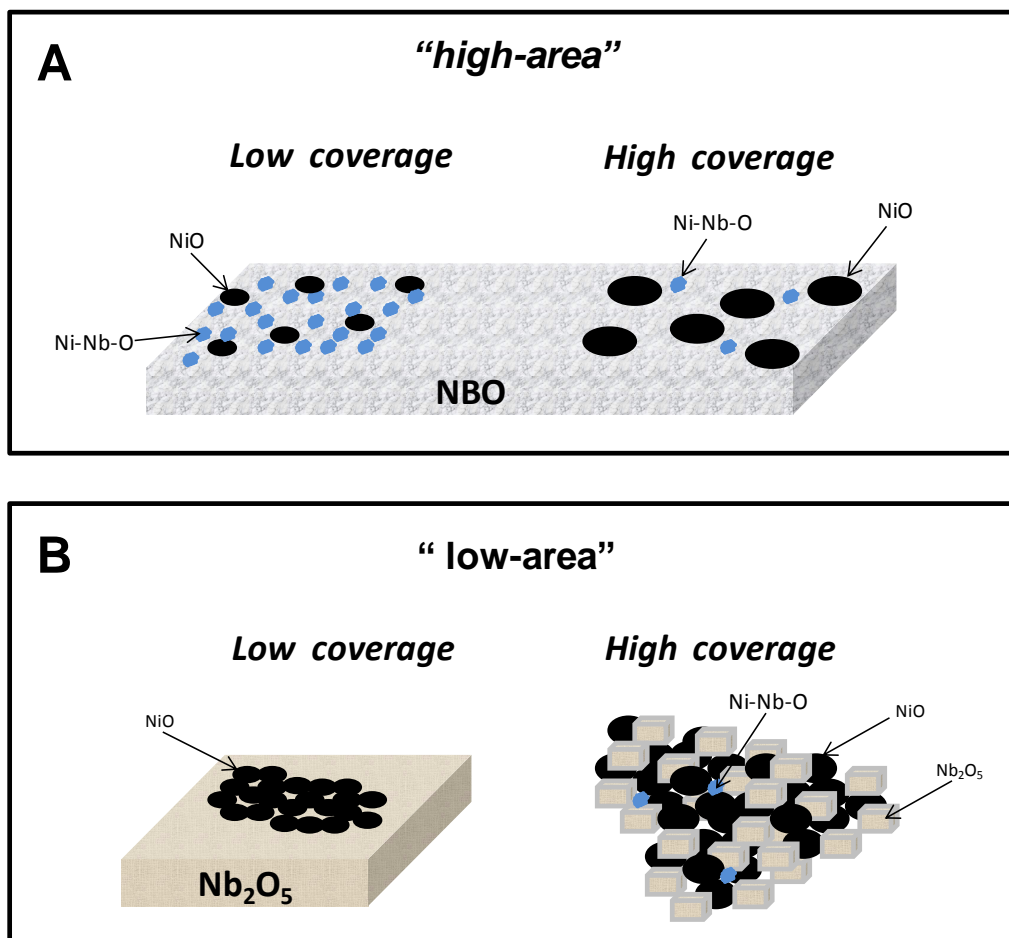


Figure 9



Scheme 1

References

- ¹ I. F. McConvey, D.Woods, M. Lewis, Q. Gan, P. Nancarrow, *Org. Process Res. Dev.*, 2012(16) 612–624.
- ² R. E. Majors, The Continuing Acetonitrile Shortage: How to Combat it or Live with It. LCGC North America, <http://www.modernmedicine.com/modernmedicine/article/articleDetail.jsp?id=605650> June 1, 2009.
- ³ A. Tullo, *Chem. Eng. News*, 86 (2008) 27
- ⁴ E. Rojas, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1555-1557
- ⁵ M.O. Guerrero-Pérez, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, *Top. Catal.* 41 (2006) 43-53.
- ⁶ M. A. Bañares, *Adv. Mater.* 23, (2011)5293–5301
- ⁷ M. A. Bañares, *Catal. Today* 100 (2005) 71–77
- ⁸ E. Mikolajska, E. Rojas Garcia, R. Lopez Medina, A. E. Lewandowska, J.L. G. Fierro, M.A. Bañares, *Appl. Catal. A: Gen.* 404 (2011) 93–102.
- ⁹ M.O. Guerrero-Pérez, J.M. Rosas, R. López-Medina, M.A. Bañares, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Catal. Commun.* 12 (2011) 989-992
- ¹⁰ R. López-Medina, E. Rojas, M.A. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez, *Catal. Today* , in press (doi: 10.1016/j.cattod.2011.11.018).
- ¹¹ H. P. Klug,; Alexander, L. E. *X-Ray Diffraction Procedures*; Wiley, New York, 1954.
- ¹² E. Heracleous , A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 270 (2010) 67-75.
- ¹³ T. Lizuka, K. Ogasawara, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983) 2927-2931.
- ¹⁴ K.V.R. Chary, K. S. Lakshmi, M. R.V.S. Murthy, K. S. R. Rao, M. Papadaki, *Catal. Commun.* 4 (2003) 531-535.
- ¹⁵ T. Iizuka, K. Ogasawara, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 2927-2931.
- ¹⁶ E.Rojas, M.A.Bañares, J.J. Delgado, M.O. Guerrero-Perez, submitted.
- ¹⁷ R. López-Medina, J.L.G. Fierro, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Appl. Catal. A* 375 (2010) 55-62.
- ¹⁸ P. Salagre , J.L.G. Fierro , F. Medina, J.E. Sueiras, *J. Mol. Catal. A* 106 (1996) 125-134.
- ¹⁹ J. Rynkowski, D. Rajski, I. Szyszka, J. R. Grzechowiak, *Catal. Today*, 90, (2004) 159-166.
- ²⁰ P.Lu, T. Teranishi, K. Asakuru, M. Miyake, N. Toshima, *J. Phys.Chem.B*, 103, (1999) 9673 - 9682.
- ²¹ F. Rubio-Marcos, E.Rojas, R.López-Medina, M.O.Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, J.F. Fernandez, *Chem.Cat.Chem.*, 3 (2011) 1637-1645.
- ²² E. Mikolajska, E. Rojas Garcia, R. Lopez Medina, A. E. Lewandowska, J.L. G. Fierro, M.A. Bañares, *Appl. Catal. A: Gen.* 404 (2011) 93–102.
- ²³ M. O. Guerrero-Pérez, J. L. G. Fierro, M. A. Vicente, M. A. Bañares, *J. Catal.* 206 (2002) 339–348.
- ²⁰ M. O. Guerrero-Pérez, E. Rojas, A. Gutiérrez-Alejandre, J.Ramírez, F. Sánchez-Minero, C. Fernández-Vargas, M.A. Bañares, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011) 9260 – 9267.
- ²¹ E. Heracleous, A. Delimitis, L. Nalbandian, A.A. Lemonidou, *Appl. Catal. A. Gen.* 325 (2007) 220-226.

ARTICULO 7

Tuning of active sites in Ni-Nb-O Catalysts for the direct ammoxidation of ethane to acetonitrile

Fernando Rubio-Marcos, Elizabeth Rojas, Ricardo López-Medina, M. Olga. Guerrero-Pérez, M. A. Bañares, J. F. Fernandez

ChemCatChem., 3(2011) 1637-1645.

Factor de impacto: 3.345 (según JCR edition science, 2010)

Tuning of active sites in Ni-Nb-O Catalysts for the direct ammoxidation of ethane to acetonitrile

RESUMEN

Se exploran nuevos conceptos en la preparación de catalizadores tipo Ni-Nb-O soportados en colaboración con investigadores del *Instituto de Cerámica y Vidrio*. En este estudio, las partículas de NiO se depositan en la superficie de dos soportes de Nb₂O₅. Las propiedades morfológicas (nano y micro escalado) distintas de estos dos soportes resultan en interfases diferentes. El soporte nanoescalado maximiza las interfases tipo Ni-O-Nb con las nanopartículas NiO; generando catalizadores activos y selectivos en la amonoxidación de etano alcanzando rendimientos cercanos al 20%. Sin embargo, en el soporte microporoso se minimizan las interfases Ni-O-Nb con las nanopartículas de NiO. Estos catalizadores son capaces de activar la molécula de etano a etileno por ODH, pero apenas consiguen formar el nitrilo. Este trabajo muestra cómo la textura del soporte tipo Nb₂O₅ permite modular la interacción con las nanopartículas de NiO determinando su reactividad hacia olefinas o nitrilos en la activación de etano.

Tuning of Active Sites in Ni–Nb–O Catalysts for the Direct Conversion of Ethane to Acetonitrile or Ethylene

Fernando Rubio-Marcos,^{*,[a]} Elizabeth Rojas,^[b] Ricardo López-Medina,^[b] M. Olga Guerrero-Pérez,^[c] Miguel A. Bañares,^[b] and José F. Fernandez^[d]

NiO nanoparticles that are highly active for the ethane activation have been prepared. These nanoparticles have been dispersed on the surface of two different Nb₂O₅ materials by using a novel dry nanodispersion method. This article describes the characterization and catalytic behavior of both series of catalysts as well as the nature of the active sites re-

quired for the transformation of ethane into acetonitrile and/or ethylene. It is demonstrated how such active sites present in the catalysts are obtained through this novel dry mixing method. The catalysts obtained are promising catalytic materials for both, ethane ammoxidation and oxidative dehydration (ODH) reactions.

Introduction

Acetonitrile is widely used as a solvent and in several organic and inorganic syntheses. It is typically obtained as a byproduct during the propylene ammoxidation process to yield acrylonitrile. Acetonitrile can also be produced by using other methods, such as the dehydration of acetamide, but these are of no commercial significance. Because no appropriate commercial-scale synthesis method is available for producing this chemical and because of the global economic slowdown, there is a worldwide shortage of acetonitrile. Alkane feedstocks are currently produced by steam cracking of various petroleum fractions; thus, ethane is an easily available starting material and is also a major component in natural gas.^[1–4] Ethane is a convenient feedstock to produce acetonitrile, and the direct ammoxidation of ethane in only one step is an attractive alternative route for the production of acetonitrile. Although there is little research on the ethane ammoxidation process, a few attempts have been made. Early works confirm the relevance of group VIII elements and niobium,^[5,6] mainly over V–Mo–Nb–O-based catalysts^[7] and Co-based zeolites.^[8,9] Catani and Centi^[5] investigated ethane ammoxidation by using an alumina-supported Nb–Sb oxide catalyst; they obtained a yield of acetonitrile close to 1.2% at 500 °C with a contact time of 2.6 s. Li and Armor^[8,9] reported a high activity of the Co ion-exchanged zeolites ZSM-5, beta, and NU-87 in the ammoxidation of ethane to acetonitrile. The more active zeolite supports share a common feature in topology, that is, multidimensional, intersecting channel structures with either 10- or 12-membered ring openings.

Niobium compounds are considered to be important catalytic materials that find applications as promoters, active phases, and catalytic supports.^[10,11] Niobium-promoted NiO catalysts are able to activate ethane in several reactions,^[3,4,12–15] and recently we reported that ethane ammoxidation can be efficiently performed over this catalytic system^[16] with a 19% yield of

acetonitrile, which is close to those reported for zeolite catalysts.

Recently, we have reported a new synthesis method for catalytic materials. It is a residue-free and solvent-free preparation method to prepare hierarchical nanoscaled catalysts dispersed on microscaled particles.^[17–19] This new nanodispersion method opens up opportunities to obtain hierarchical nanoparticle–microparticle systems with unusual properties by mixing oxides of dissimilar materials. The interfaces created after the partial reaction of two oxides exhibit new and interesting properties because of proximity and diffusion phenomena,^[20,21] which become relevant in the nanoscale range. In addition, we have demonstrated that interface-related properties lead to the appearance of ferromagnetism in mixtures of ZnO and Co₃O₄ although the constituting oxides exhibit diamagnetic and paramagnetic characteristics at room temperature, respectively.^[22,23] Thus, the aim of the present work was to synthesize new Ni–Nb–O catalysts by using the nanodispersion method and to study their performance during ethane ammoxidation.

[a] Dr. F. Rubio-Marcos
Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, UMR 6638 CNR, Centre Européen de la Céramique Université de Limoges, 12, rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex (France)
Fax: (+33) 5-87-50-23-07
E-mail: fernando.rubio-marcos@unilim.fr

[b] Dr. E. Rojas, Dr. R. López-Medina, Prof. Dr. M. A. Bañares
Catalytic Spectroscopic Laboratory
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC
Marie Curie 2, 28049 Madrid (Spain)

[c] Dr. M. O. Guerrero-Pérez
Departamento de Ingeniería Química
Universidad de Málaga, 29071 Málaga (Spain)

[d] Prof. Dr. J. F. Fernandez
Electroceramic Department, Instituto de Cerámica y Vidrio CSIC, Kelsen 5, 28049 Madrid (Spain)

Results and Discussion

Texture and morphology of the materials

The main physicochemical characteristics of both series of catalysts are presented in Table 1. As expected, the Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area values of the Nano series de-

Table 1. Chemical analyses, specific surface area S (BET method), particle size (XD), and ammonia adsorption data of the samples.

Catalysts	NiO loading [wt %]	S [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	NiO average crystal size [nm]	NH_3 adsorbed [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{sample}$]
NiO-Nano	100	41.0	22.5	1.91
Nb ₂ O ₅ -Nano	–	197.0	–	2.31
5NiNb-Nano	5	171.0	26.7	3.35
10NiNb-Nano	10	160.0	31.1	3.64
20NiNb-Nano	20	141.0	25.2	4.45
30NiNb-Nano	30	125.0	23.8	4.80
40NiNb-Nano	40	117.0	24.9	2.22
Nb ₂ O ₅ -Micro	–	0.8	–	0.42
5NiNb-Micro	5	3.3	–	1.86
10NiNb-Micro	10	5.4	33.1	4.45
20NiNb-Micro	20	7.5	33.1	3.64
30NiNb-Micro	30	13.9	29.7	2.23
40NiNb-Micro	40	18.6	26.8	0.19

crease when the coverage with Ni nanoparticles increases, because of a partial blockage of the pores of the support by Ni nanoparticles. The opposite behavior is observed for the Micro series; in this case, the BET surface area value increases when Ni nanoparticles are being incorporated on the Nb₂O₅-Micro support from $0.8 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ for Nb₂O₅-Micro to $18.6 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ for the 40NiNb-Micro sample. These opposing trends indicate that the interaction between the support and the Ni nanoparticles is completely different in both cases. This fact is also reflected by the particle size values as determined by using X-ray diffraction (XRD, Table 1); in the case of the Micro series, the NiO crystal size decreases from 33.1 nm for 10NiNb-Micro to 26.8 nm for 40NiNb-Micro, whereas a clear tendency is not observed in the case of the Nano series. Table 1 summarizes the data for ammonia adsorption. Niobium-supported catalysts present a higher surface acidity with respect to unsupported NiO nanoparticles. Both series exhibit a similar acidity profile that reaches maximum ammonia adsorption per square meter at 10–20 wt % NiO loading.

The field-emission scanning electron micrographs (FE-SEM) of supports and NiO nanoparticles are shown in Figure 1. Figure 1a shows the morphology of the Nb₂O₅-Nano support, which is characterized by small spherical particles with sizes of

15–30 nm (see inset in Figure 1a) forming globular agglomerates ranging from 5–10 μm . The Nb₂O₅-Micro support shows the typical Nb₂O₅ crystalline morphology (Figure 1b), which mainly consists of elongated prismatic particles and nearly cubical particles with sizes of 5–20 μm and an average particle size of 10 μm (see inset of Figure 1b). NiO nanoparticles (Figure 1c) present spherical shapes with diameters of 20–30 nm (see inset of Figure 1c). These particles form globular agglomerates of approximately 5.0 μm .

The FE-SEM images of 10NiNb-Nano and 10NiNb-Micro are shown in Figure 2. The micrographs show well-dispersed NiO nanoparticles adhering to Nb₂O₅ surfaces (Figures 2a b). The dispersion and good adherence of nanoparticles could be an indication of the presence of NiO/Nb₂O₅ interfaces at room temperature between these materials because of the high initial reactivity of the NiO and especially Nb₂O₅-Nano catalysts. All individual nanoparticles are dispersed below 10 wt % NiO, but some agglomerates become apparent at higher NiO loadings. This implies that a dispersion limit of NiO nanoparticles on both supports has been reached. The Nb₂O₅-Micro morphology does not change because of the low energy of the mixture process. Additionally, the agglomerates of the Nb₂O₅-Nano are also reduced in their size by the dry nanodispersion procedure (Figure 2a). The transmission electron micrographs (TEM) in the insets of Figures 2a and confirm the presence of interfaces between NiO and Nb₂O₅ after the dry mixing process in both cases.

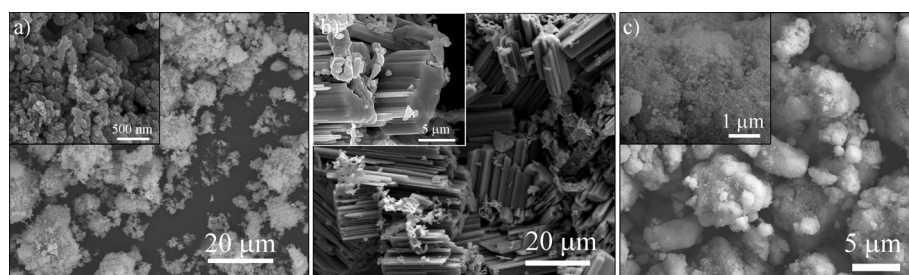


Figure 1. FE-SEM micrographs of the initial materials: a) Nb₂O₅-Nano support, b) Nb₂O₅-Micro support, and c) NiO nanoparticle agglomerates. The insets show details of the initial materials.

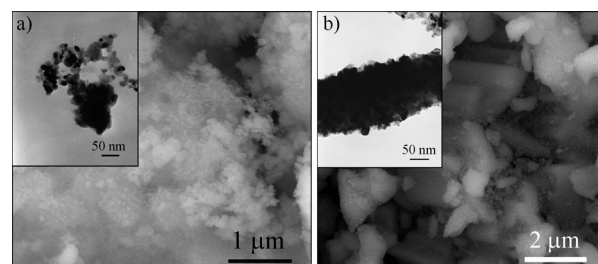


Figure 2. FE-SEM micrographs of Nb₂O₅ and particles covered by NiO nanoparticles adhering to the surface after low-energy mixing: a) 10NiNb-Nano and b) 10NiNb-Micro. The insets show TEM micrographs of details of the NiO nanoparticles dispersed on Nb₂O₅.

Structural Characterization

The XRD patterns of the raw materials as well as the fresh and used catalysts of the Nano series are displayed in Figure 3. The absence of diffraction peaks in the case of the Nb₂O₅-Nano

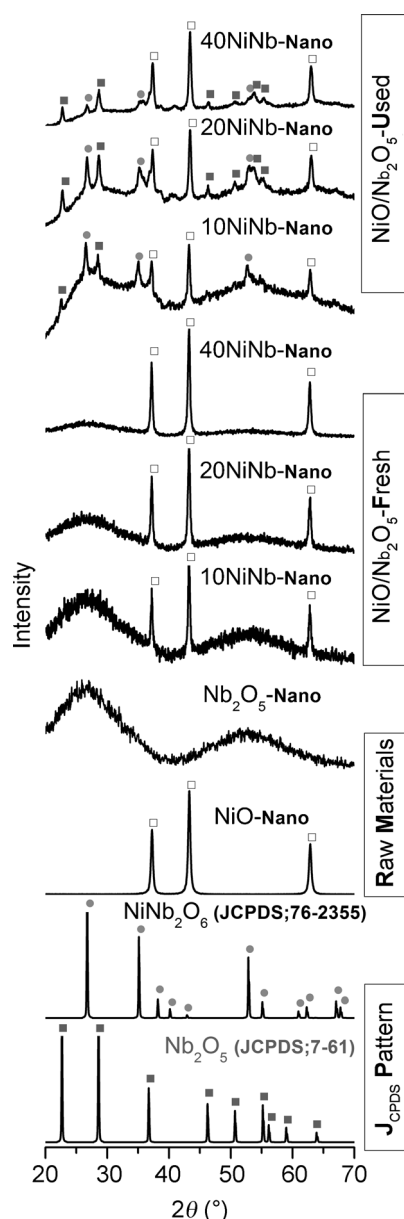


Figure 3. XRD patterns corresponding to the raw materials and the NiNb-Nano series (NiNb-Fresh) and after catalytic treatment at 425 °C (NiNb-Used) as a function of the NiO content. In addition, JCPDS patterns corresponding to the Nb₂O₅ (7-61) and NiNb₂O₆ (76-2655) crystalline phases have been added as reference patterns.

support indicates that the sample exhibits an amorphous structure, and it only presents very broad bands centered at $2\theta = 27$ and 51° . The patterns of all the catalysts show the diffraction peaks corresponding to the NiO pattern (Figure 3); as expected, the intensity of these peaks grows stronger with NiO loading.

The XRD patterns of the used catalysts are also shown in Figure 3. Partial crystallization of the amorphous niobium phase is apparent after the catalytic reaction because the XRD peaks of Nb₂O₅ (JCPDS No. 7-61) are clearly visible in the used samples. This Nb₂O₅ phase formed during the catalytic reaction is the lowest-temperature phase with orthorhombic crystalline structure ($a = 6.17$, $b = 29.32$, $c = 3.94$ Å).^[24] These changes in the crystalline phase of Nb₂O₅ under ammoxidation conditions have been reported before,^[25–27] and it has been demonstrated that these occur at lower temperatures during the ammoxidation reaction than during calcination in air, which indicates that the reaction environment is promoting such transformation. The used sample patterns also show diffraction peaks corresponding to NiNb₂O₆, which indicates that niobium and nickel interact during the ammoxidation reaction, as has been described before.^[28]

The diffractograms obtained for fresh and used samples corresponding to the Micro series, along with those of Nb₂O₅ (JCPDS No. 16-0053) and NiNb₂O₆ (JCPDS No. 76-2655) used as the reference patterns, are depicted in Figure 4. In this case, the patterns are dominated by the diffraction pattern of the Nb₂O₅ support, which corresponds to the most stable phase occurring at high temperatures and which has a monoclinic structure ($a = 21.20$, $b = 3.82$, $c = 19.39$ Å; and $\beta = 120^\circ 10'$).^[24] The fact that different diffraction patterns for Nb₂O₅ are being detected for both series can be explained by Nb₂O₅ structures being strongly dependent on their heat treatment history, processing methods, and starting materials.^[29] In this series, the diffraction peaks of NiO become more intense after the catalytic reaction, and the formation of NiNb₂O₆ crystalline structures is not detected by XRD.

Raman spectra obtained for fresh and used catalysts for the Nano series and for the Micro series are shown in Figure 5a and b, respectively. The Nb₂O₅-Nano powder (Figure 1a) used as the starting material has an orthorhombic crystalline symmetry. This structure crystallized in the *Pbam* space group (*D*_{2h} point group). It presents a strong and broad Raman band at approximately $\tilde{\nu} = 650$ cm^{−1} assigned to the symmetric stretching mode of the niobia polyhedral, a band near $\tilde{\nu} = 200$ cm^{−1}, and a weak band at approximately $\tilde{\nu} = 900$ cm^{−1} assigned to the symmetric stretching mode of the Nb=O surface sites. NiO exhibits a strong band at $\tilde{\nu} = 500$ cm^{−1} attributable to the Ni–O stretching mode, with a shoulder at $\tilde{\nu} = 410$ cm^{−1} indicative of the nonstoichiometry of the material.^[16] The fresh samples present Raman spectra corresponding to Nb₂O₅ and NiO oxides in line with the XRD patterns. After the reaction, some changes are observed in these spectra. The intensity of the NiO band decreases, and a new Raman band is detected at approximately $\tilde{\nu} = 850$ cm^{−1} that can be assigned to the NiNb₂O₆ phase,^[16] which is in line with the XRD results that also indicated the presence of this phase in the used samples.

The Raman spectra for fresh and used catalysts of the Micro series are illustrated in Figure 5b. For Nb₂O₅-Micro powder, the diffraction patterns are assigned to the monoclinic phase, which crystallizes in the *P2* space group (*C*₂ point group). Consequently, in the Raman spectra, a different set of vibrational modes is observed in comparison to the Nb₂O₅-Nano support

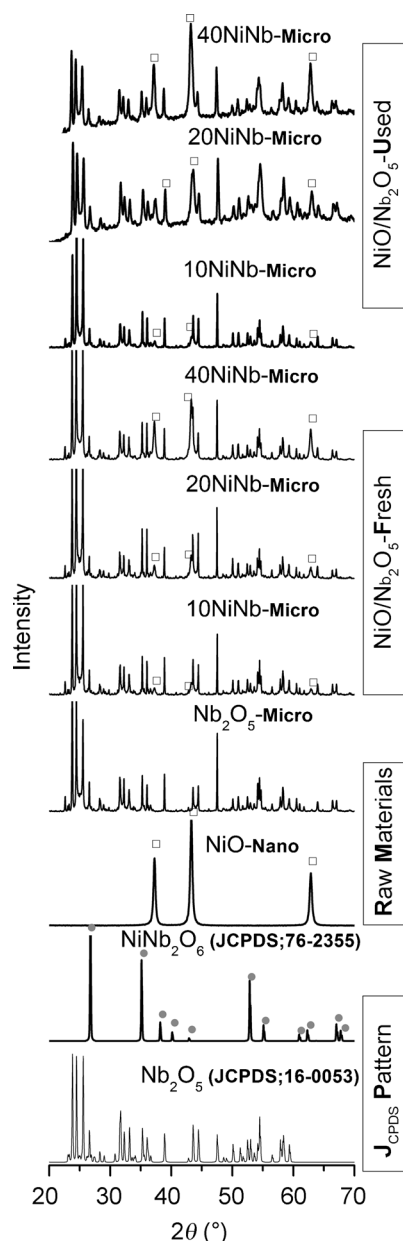


Figure 4. XRD patterns corresponding to the raw materials and the NiNb-Micro series (NiNb-Fresh) and after catalytic treatment at 425 °C (NiNb-Used) as a function of the NiO content. In addition, JCPDS patterns corresponding to the Nb_2O_5 (16-0053) and NiNb_2O_6 (76-2655) crystalline phases have been added as reference patterns.

because of the different crystalline symmetry of the supports used. For the fresh catalysts, the NiO oxide phase is detected only for the sample with higher Ni loading (40NiNb-Micro), whereas it is detected in used 20NiNb-Micro and 40NiNb-Micro catalysts, in which this band is stronger. Thus, in the Micro series, the band corresponding to NiO increases after the reaction, whereas in the Nano series these bands decrease; in addition, no Ni–Nb–O bands are detected in the used catalysts of the Micro series. This indicates that the interactions between Nb and Ni species under reaction conditions are totally different in both cases.

Catalytic activity of the $\text{NiO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ system

The catalytic results afforded by both series in the ethane ammoxidation reaction are presented in Figure 6. In both cases, ethane conversion is negligible on the supports, which indicates that Ni sites are necessary to activate the ethane molecule. Clearly, the NiO nanoparticles obtained are highly active for ethane activation; thus, Ni sites are involved in the activation of ethane and are accessible in these nanoparticles. But the NiO sample is not selective for the acetonitrile formation, which does not show a direct correlation with the ammonia adsorption capacity. Although ammonia adsorption is important for ammoxidation, an additional site is required to achieve ammoxidation; thus, some interaction between Ni and Nb sites is required, which is in accordance with previous studies.^[16] Such an interaction would account for an efficient ethane activation. Micro- and Nano series exhibit remarkably different catalytic performances. The Micro series catalysts are not selective toward the nitrile insertion, although this series is highly active for ethylene formation, which yields approximately 70% of ethylene for 40NiNb-Micro (Figure 6b), indicating that these catalytic materials are able to activate the ethane molecule and that they are selective for the ethane partial oxidation reaction. The high activity of Ni–Nb oxide-based catalysts is consistent with the high selectivity reported for Ni–Nb oxide-based catalysts.^[30–32] The activity profile of the Nano series is completely different because acetonitrile yields are close to 20%, with acetonitrile being the main reaction product. Figure 6c shows the selectivity versus ethane conversion graphs for both series, and it can be observed that the Nano-series catalysts are more selective to acetonitrile at any ethane conversion value. Because there is a big difference in the surface area values of both series, the activity has been calculated per Ni site. Such values are shown in Figure 6d (turnover frequency (TOF) values). These values are higher for catalysts with compositions between 10 and 30% NiO and for the Nano series, which parallels the surface density of active sites.

Discussion

As a consequence of the crystalline phase nature of the supports, two factors affect the reactivity of the Nb_2O_5 powders during the synthesis of the Ni–Nb catalysts: 1) the generation of the defects and 2) the reduction of the specific surface area. The phenomenon associated with the generation of defects by the catalytic reaction in the Nb_2O_5 powders at low temperatures could be related to the loss of oxygen that promotes the formation of oxygen vacancy defects (V_O)_s in its structure.^[3,24,33] The resulting electron availability induces backshift of the process and gradual reduction of Nb defects. Therefore, the reactivity of Nb_2O_5 powders in the presence of another material will be different for the studied powders of the Nano and Micro supports. This difference in both supports is reflected by the different trends observed for the BET values (Table 1). For the Nano series, the ammoxidation reaction favors the niobium diffusivity into the NiO material, and subsequently Ni–Nb–O mixed phases are detected in the used catalysts by using both

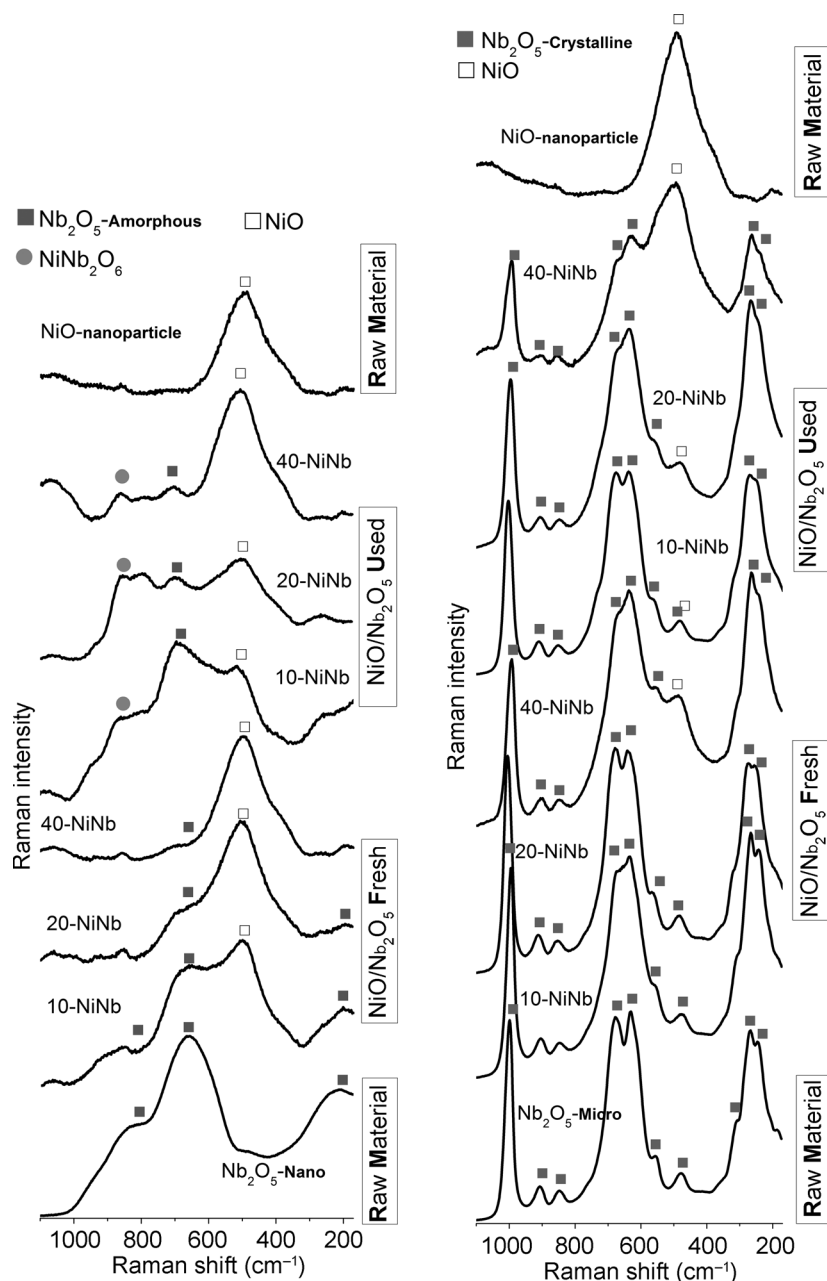


Figure 5. Raman spectra of the raw materials and the NiNb series as a function of the NiO content depending on the support type: a) Nb_2O_5 -Nano and b) Nb_2O_5 -Micro.

Raman spectroscopy (Figure 5) and XRD (Figure 3). Contrarily, the reactivity of the Nb_2O_5 -Micro support is smaller, because the previous process has already occurred during the synthesis step in addition to the surface area reduction. Thus, in the case of the Micro series, no Ni–Nb–O mixed phases that are necessary for the nitrile formation are detected. Thus, the presence of the acid sites is not enough for an efficient ammoxidation reaction. However, NiO nanoparticles dispersed on the surface of the Nb_2O_5 support (40NiNb-Micro, 30NiNb-Micro, and 20NiNb-Micro) afford high ethylene yield values (Figure 6b). These results are in line with those previously described by Heracleous et al.^[15] for alumina-supported NiO catalysts. They

described that the catalytic properties of NiO catalytic materials are improved upon dispersion on a support because of a more facile electron transfer; they also described that the behavior of these materials is improved upon niobium doping.

The different catalytic behavior of both catalyst series for ethane ammoxidation confirms the relevance of interaction between Nb_2O_5 and NiO in the active sites of the catalysts. Acidity is indeed an important feature; however, our data suggest that an appropriate arrangement of acidic and Ni–Nb–O sites is required. The sites should most likely be located in the vicinity of each other for an efficient formation of both, surface ammonia and ethane species nearby, so that nitrile formation is facilitated. In the case of the Micro series, there is no evidence of such interactions, and Ni sites are not selective to the formation of acetonitrile (Figure 6). This is in line with previous studies that indicate that the formation of Ni–Nb–O phases is necessary to obtain catalytically active sites on the surface of catalysts.^[28] In the case of the Nano series, such interaction is evidenced by the formation of a new phase, NiNb_2O_6 , identified in the used catalysts by using both Raman spectroscopy (Figure 5) and XRD (Figure 3). This Ni–Nb interaction leads to a reduction of the nonstoichiometry in the materials and, consequently, of the electrophilic

oxygen species (O^-), which are abundant on NiO and responsible for decreases the selectivity to nitrile insertion because of the total oxidation of ethane to carbon dioxide. Thus, Ni sites are responsible for ethane activation, and they can be present as NiO or as NiNb_2O_6 . Figure 7 shows the intensity ratio of the NiNb_2O_6 and NiO XRD peak versus the yield of acetonitrile. This plot illustrates a clear pattern: intermediate $\text{NiNb}_2\text{O}_6/\text{NiO}$ ratios in the Nano series afford the best acetonitrile yields and TOF values (Figure 6). The fact that the ammoxidation reaction passes through a maximum with the NiNb_2O_6 concentration indicates that this phase, per se, is not the active phase. Some interaction between NiO and NiNb_2O_6 directly related to the

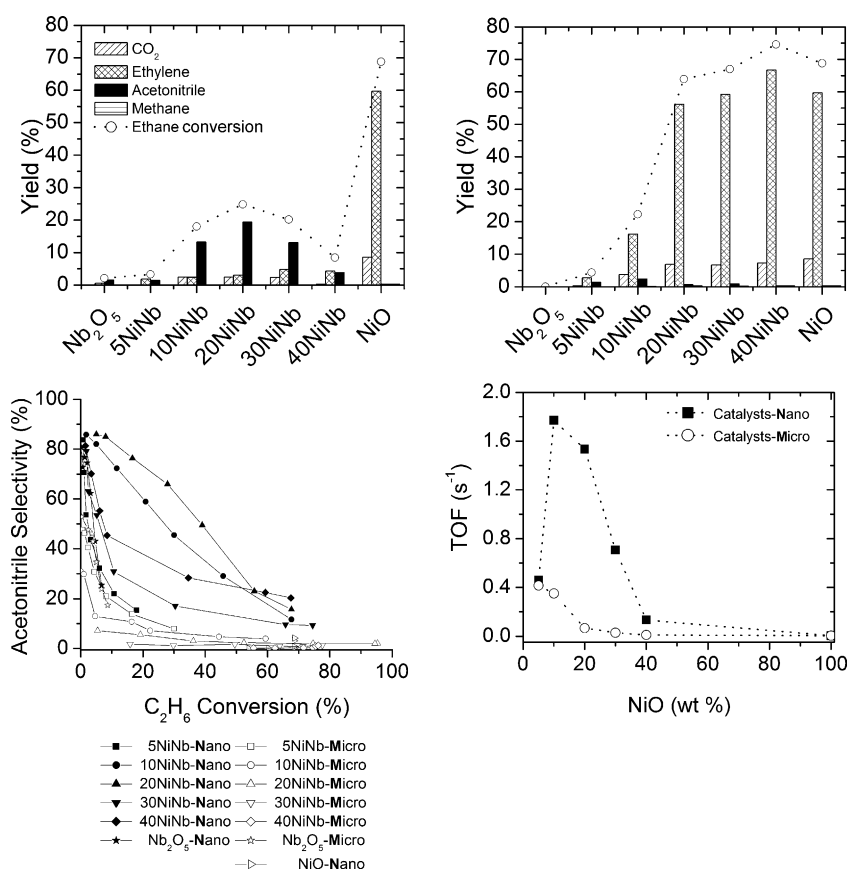


Figure 6. Yields of different products for a) NiNb-Nano catalysts and b) NiNb-Micro catalysts. c) Selectivity versus ethane conversion. d) Acetonitrile produced per Ni site versus TOF values. Reaction conditions: 425 °C, 200 mg catalyst, total flow rate 20 mL min⁻¹, feed composition (% volume) C₂H₆/O₂/NH₃/He = 9.8:25:8.6:56.5).

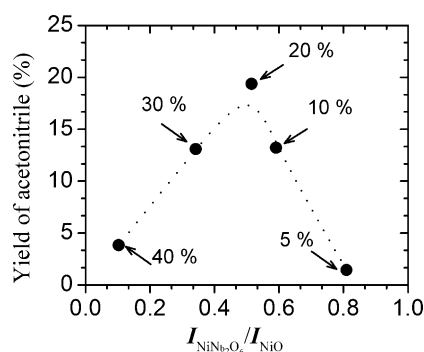


Figure 7. Intensity ratio of NiNb₂O₆/NiO nanoparticles as a function of yield of acetonitrile for the NiNb-Nano series at room temperature. Calculated by using representative peaks of the NiNb₂O₆ and NiO phases in the XDR pattern. Percentages in the graph correspond to NiNb₂O₆/NiO ratios.

active phase must be invoked. This is consistent with the observation of some incipient interaction between Ni and Nb oxides in catalysts that exhibit high ammoxidation performance by using Raman spectroscopy.^[16] Thus, Figure 7 indicates that an equilibrium between both Ni-containing phases with a NiNb₂O₆/NiO ratio close to 0.5 is required to obtain catalytically active sites. This would also be related to a maximum

interface between acidic sites and mixed Ni–Nb–O sites, which are necessary to activate both reactants in close proximity. A higher amount of Nb is detrimental for ethane conversion. These results confirm the tendency described for other catalytic systems, in which the niobium-promoting effect is limited to moderate concentrations.^[34, 35]

The phenomenology described herein could be explained by a simple model based on the initial formation of NiO/Nb₂O₅-Nano interfaces at room temperature and the formation of a new mixed phase that would evolve into NiNb₂O₆ during the ammoxidation reaction. The latter would be the active phase, whereas the former would be a consequence of a more extensive Ni–Nb interaction forming NiNb₂O₆, which would be much less active than the interfacial structure. Figure 8a shows a schematic representation of the individual NiO nanoparticles adhering to the Nb₂O₅ surfaces as a result of the dry nanodispersion method. The dispersion and good adherence

of nanoparticles may indicate that a spontaneous reaction occurs at room temperature between these materials attributable to the high initial reactivity of the NiO and Nb₂O₅-Nano support. Figure 8b shows a magnification of the Nb₂O₅-Nano support surface, which illustrates the formation of new interfaces between the Nb₂O₅-Nano support and NiO nanoparticles, which in turn should account for the high ammoxidation activity. These would also maximize the number of active sites on the interface. The high reactivity of the Nb₂O₅-Nano support may promote an increased diffusion of Nb cations into NiO nanoparticles, and thus the new phase, that is, the Ni–Nb–O mixed phase, is rapidly formed during the ammoxidation reaction (Figure 8c).

For the Micro series, the behavior of the NiO/Nb₂O₅-Micro catalysts is completely different because of the nature of the support (Figure 9). In this case, the mechanism could be explained by the formation of NiO/Nb₂O₅-Micro interfaces at room temperature (Figure 9a). These interfaces are highly stable, and they are not modified during the ammoxidation reaction (Figure 9b and 9c). As has been discussed above, two factors affect the reactivity of the Nb₂O₅ powders: (1) the generation of the defects and (2) the reduction of the specific surface—both limited to the Nb₂O₅-Micro support. The low reactivity of the Micro support inhibits the formation of new mixed

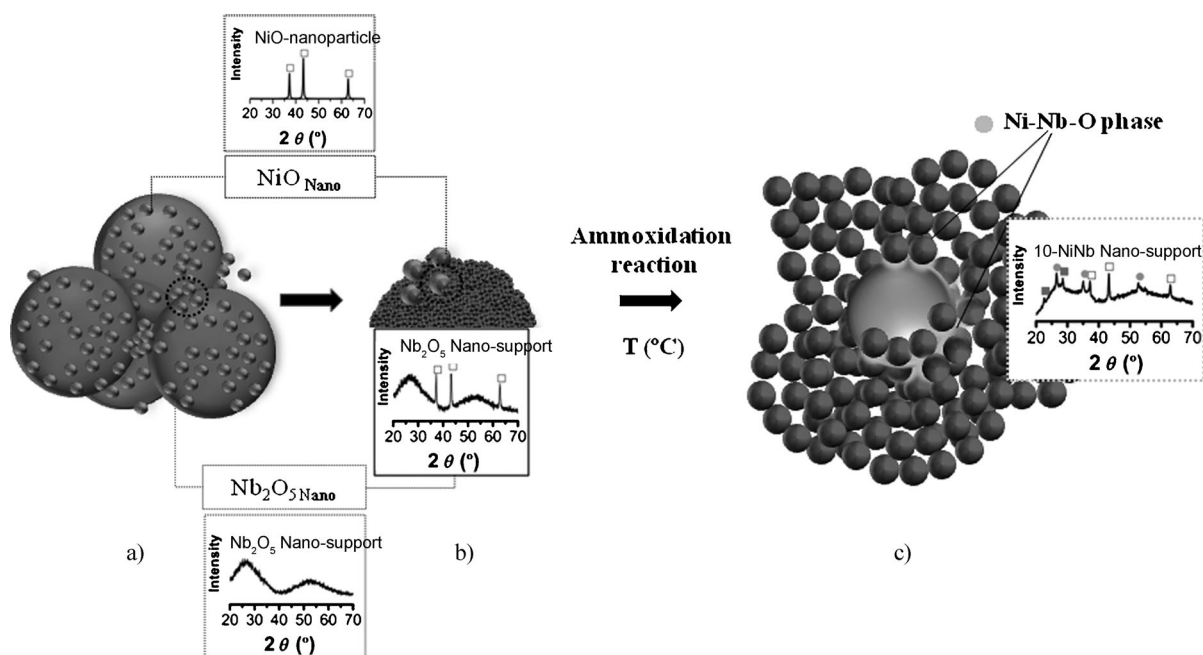


Figure 8. Representation of the attachment of NiO nanoparticles to the outer surface of the Nb₂O₅-Nano support obtained by using the dry nanodispersion method: a) NiNb-Nano catalysts. b) Magnified Nb₂O₅-Nano covered by NiO nanoparticles dispersed hierarchically, at which NiO/Nb₂O₅ interfaces can be observed. c) Representation of the Ni–Nb–O phase formed after catalytic treatment at 425 °C.

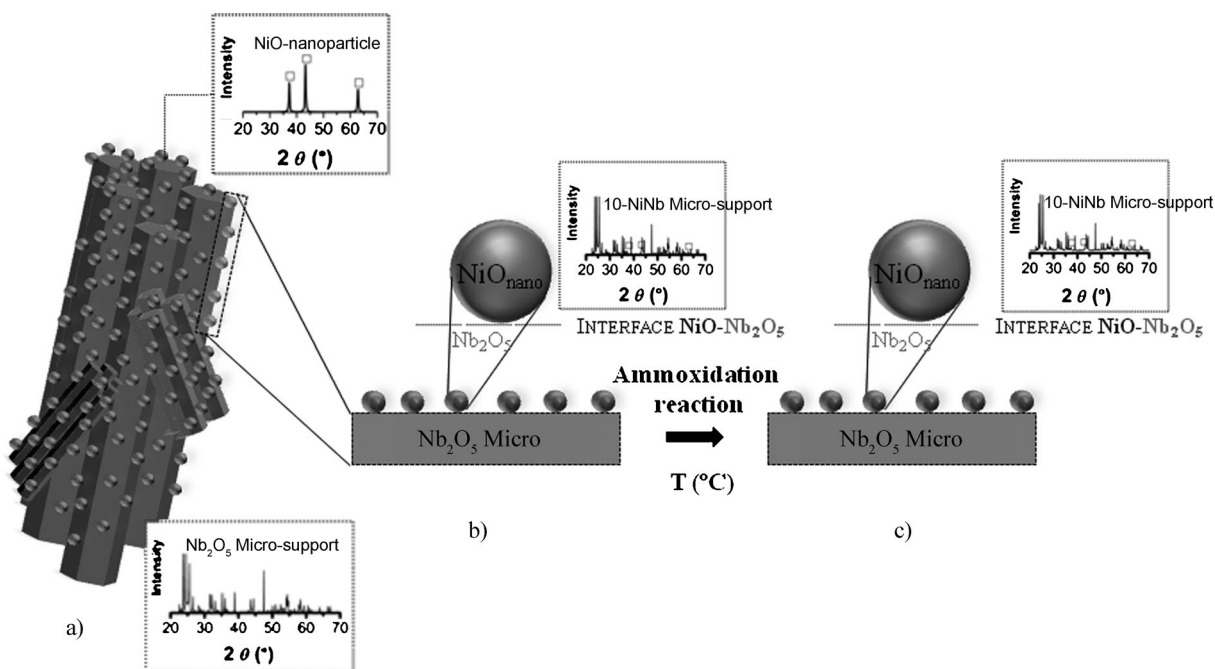


Figure 9. Representation of the attachment of NiO nanoparticles to the outer surface of an individual Nb₂O₅ microparticle obtained by using the dry nanodispersion method: a) NiNb-Micro catalysts. b) Magnified Nb₂O₅-Micro covered by NiO nanoparticles dispersed hierarchically, at which NiO/Nb₂O₅ interfaces can be observed. c) Representation of NiO/Nb₂O₅ interfaces after catalytic treatment at 425 °C.

Ni–Nb–O phases during the ammoxidation reaction. Nonetheless, the Micro series is selective toward the formation of ethylene and does not have the active sites required for the nitrile. This is probably due to a less efficient entanglement of Ni–Nb–O and acidic sites.

Conclusions

The results demonstrate that NiO nanoparticles are active for ethane activation and that their catalytic performance can be modulated through the use of the appropriate support. For NiO, Ni–Nb–O mixed phases and acid sites are required to

obtain selective and active catalysts for ammoxidation. The Nano-series catalysts exhibit the right combination of acidic sites near the incipient Ni–Nb–O phase for the appropriate activation of ethane and ammonia and their conversion into acetonitrile. In the case of the Micro-series catalysts, the dispersion of NiO nanoparticles on the Nb₂O₅ material results in a catalytic material that present good performance for the oxidative dehydration (ODH) reaction, which confirms that the Ni–Nb interaction is efficient for ethane activation. The synthesis method for a given catalyst composition has a dramatic effect on performance. It has been demonstrated that the catalytic materials prepared by using the dry dispersion method are active and selective for both ammoxidation and ODH reactions and that the catalytic behavior of the materials is determined by the nature of the support. The materials obtained by using the Nb₂O₅-Nano support present high surface area values and are able to form the active phases (Ni–Nb–O at the interface between NiO and Nb₂O₅) near the acidic sites for the bifunctional ammoxidation of ethane to acetonitrile. This leads to very promising catalytic materials for the ethane-ammoxidation reaction.

Experimental Section

Nanodispersion procedure of NiO/Nb₂O₅ mixtures

The compositions with 5, 10, 20, 30, and 40 wt % NiO nanoparticles (labeled as 5NiNb, 10NiNb, 20NiNb, 30NiNb, and 40NiNb, respectively) were prepared by incorporating the appropriate amounts of NiO nanoparticles into the Nb₂O₅ support. The mixtures were synthesized by using two different Nb₂O₅ supports. A first series of catalysts was prepared by using niobic acid as the raw material—Nb₂O₅·nH₂O (>99.99%), labeled as Nano support—to achieve a small particle size. In a second series, the niobium oxide used as the raw material was commercial Nb₂O₅ (>99.99%, Fluka) which is characterized by a high particle size (labeled as Micro support). The NiO/Nb₂O₅ mixtures were homogenized by using the previously described dry nanodispersion procedure.^[17–19] The dry dispersion process consisted of shaking NiO/Nb₂O₅ mixtures and 1 mm ZrO₂ balls in a 60 cm³ nylon container for 5 min at 50 rpm by using a tubular-type mixer. The two pure Nb₂O₅ and NiO powders were also subjected to the same mixing process to ensure that the mixing process rendered no structural disorder. Analytical grade powders were dried at 110 °C for 2 h before dry mixing.

Morphology characterization

The particle size and morphology of the powders were evaluated by using secondary electron images of field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Hitachi S-4700) and transmission electron microscopy (TEM (Hitachi H-7100 175) with an accelerating voltage of 120 kV. For TEM investigations, powders were suspended in isopropanol, and a drop of this suspension was deposited on a holey carbon-coated film supported on a 400-mesh copper grid.

Structural characterization

The crystalline structure was determined by using X-ray diffraction analysis (XRD, (Siemens D5000, CuK α radiation; λ = 0.15418 nm).

The particle size values were estimated from the XRD data by using the Scherrer formula:

$$D \approx \frac{0.9\lambda}{(2\theta)_{\text{FWHM}} \cos \theta}$$

in which D is the domain size, θ is the angle of the Bragg peak, and FWHM is full width at half maximum. The formula was applied to peaks of (101) and (012) crystal planes.

The Raman spectra were measured in situ in dehydrated air at 200 °C in a Linkam cell by using the λ = 514 nm excitation line from an Ar⁺ laser operating at 10 mW. The signal was collected by using a microscopic Raman spectrometer (Renishaw Micro-Raman System 1000) in the 100–1100 cm^{−1} Raman shift range.

The ammonia chemisorption experiments were performed by using an ASAP-2000 apparatus. The catalysts (200 mg) were pretreated at 250 °C for 0.5 h and then cooled to 100 °C under He flow to remove water from the catalyst. The pretreated samples were exposed to 5% NH₃/He, with subsequent flushing with helium at 100 °C for 1 h to remove the physisorbed ammonia. These acidity values were determined from the difference between ammonia adsorption and desorption isotherms.

Catalytic reaction procedure

The kinetic measurements were performed in a microreactor system. The gases used were helium (99.999% purity), oxygen (99.999% purity), ethane (99.96% purity), and ammonia (99.999% purity). All gases were purchased from Air Liquid. Except for ethane, which was used as supplied, the other gases were passed through a molecular sieve trap. To prevent participation of the homogeneous reactivity, the reactor was designed to minimize the gas-phase activation of ethane by minimizing the void volume. The quantity of the catalyst and the total flow were determined to avoid internal and external diffusion limitations. Tests were conducted by using 0.2 g of sample with particle dimensions in the 0.25–0.125 mm range. The total flow rate was 20 mL min^{−1} corresponding to a gas hourly space velocity of approximately 3000 h^{−1}. Tests were conducted by using the following reaction feed composition (% volume): 25% O₂, 9.8% ethane, and 8.6% NH₃ in helium. Before performing the catalytic tests, the catalysts were activated in the reactor and then heated under reactant feed from ambient temperature up to 500 °C at 10 °C min^{−1}; then, the temperature was cooled down to ambient conditions. The reactor outlet was connected to an online gas chromatograph (Varian CP-3800) equipped with flame ionization and thermal conductivity detectors for product analysis. The accuracy of the analytical determinations was checked for each test by verifying that the carbon balance (based on ethane converted) was within the cumulative mean error of the determinations ($\pm 10\%$). The yield and selectivity values were determined on the basis of the moles of ethane feed and products, by considering the number of carbon atoms in each molecule. The turnover frequency (TOF) data were calculated by considering the amount of acetonitrile produced per Ni atom incorporated in the catalyst formulation.

Acknowledgements

The authors express their thanks to the MICINN (Spain), projects MAT2010-21088-C03-01 and CTQ2008-04261, for financial support. F.R.-M. is also indebted to the "Conseil Regional du Limousin" for post-doctoral fellowship. E.R. and R.L.-M. thank CONACYT

(Mexico) and AECID (Spain), respectively, for their PhD program fellowships. The authors thank the CBMM Laboratory of Brazil for providing the hydrated pentoxide sample.

Keywords: acetonitrile • heterogeneous catalysis • nanoparticles • nickel • supported catalysts

- [1] J. F. Brazdil, *Top. Catal.* **2006**, 38, 289–294.
- [2] M. A. Bañares, *Catal. Today* **1999**, 51, 319–348.
- [3] E. Heracleous, A. A. Lemonidou, *J. Catal.* **2006**, 237, 162–174.
- [4] E. Heracleous, A. A. Lemonidou, *J. Catal.* **2006**, 237, 175–189.
- [5] R. Catani, G. Centi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1081–1083.
- [6] R. Bulánek, K. Novoveská, B. Wichterlová, *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, 235, 181–191.
- [7] V. M. Bondareva, T. V. Andrushkevich, G. I. Aleshina, L. M. Plyasova, L. S. Dovlitova, O. B. Lapina, D. F. Khabibulin, A. A. Vlasov, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2006**, 87, 377–386.
- [8] Y. Li, J. N. Armor, *Chem. Commun.* **1997**, 2013–2014.
- [9] Y. Li, J. N. Armor, *J. Catal.* **1998**, 173, 511–518.
- [10] M. Ziolek, *Catal. Today* **2003**, 78, 47–64.
- [11] K. Tanabe, *Catal. Today* **2003**, 78, 65–77.
- [12] S.-H. Lee, H. M. Cheong, N.-G. Park, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, D. K. Benson, S. K. Deb, *Solid State Ionics* **2001**, 140, 135–139.
- [13] J. M. Jehng, I. E. Wachs, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 100–107.
- [14] E. Heracleous, A. A. Lemonidou, *J. Catal.* **2010**, 270, 67–75.
- [15] E. Heracleous, A. F. Lee, K. Wilson, A. A. Lemonidou, *J. Catal.* **2005**, 231, 159–171.
- [16] E. Rojas, M. O. Guerrero-Pérez, M. A. Bañares, *Catal. Commun.* **2009**, 10, 1555–1557.
- [17] J. F. Fernández, I. Lorite, F. Rubio-Marcos, J. J. Romero, M. A. García, A. Quesada, M. S. Martín-González, J. L. Costa-Krämer, Patent Number: WO2010010220A1; ES2332079A1, **2010**, to Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC.
- [18] M. S. Martín-González, M. A. García, I. Lorite, J. L. Costa-Krämer, F. Rubio-Marcos, N. Carmona, J. F. Fernández, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, E31–E35.
- [19] F. Rubio-Marcos, V. Calvino, M. A. Bañares, J. F. Fernández, *J. Catal.* **2010**, 275, 288–293.
- [20] A. Brinkman, M. Huijben, M. Van Zalk, J. Huijben, U. Zeitler, J. C. Maan, W. G. Van der Wiel, G. Rijnders, D. H. A. Blank, H. Hilgenkamp, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 493–496.
- [21] F. Y. Bruno, J. García-Barriocal, M. Torija, A. Rivera, Z. Sefrioui, C. Leighton, C. Leon, J. Santamaria, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 082106.
- [22] A. Quesada, M. A. García, M. Andrés, A. Hernando, J. F. Fernández, A. C. Caballero, M. S. Martín-González, F. Briones, *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 113909.
- [23] M. S. Martín-González, J. F. Fernández, F. Rubio-Marcos, I. Lorite, J. L. Costa-Krämer, A. Quesada, M. A. Bañares, J. L. G. Fierro, *J. Appl. Phys.* **2008**, 103, 083905.
- [24] M. R. N. Soares, S. Leite, C. Nico, M. Peres, A. J. S. Fernandes, M. P. F. Graça, M. Matos, R. Monteiro, T. Monteiro, F. M. Costa, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2011**, 31, 501–506.
- [25] M. O. Guerrero-Pérez, J. L. G. Fierro, M. A. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4032–4039.
- [26] M. O. Guerrero-Pérez, J. L. G. Fierro, M. A. Vicente, M. A. Bañares, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 6621–6628.
- [27] M. O. Guerrero-Pérez, J. L. G. Fierro, M. A. Bañares, *Catal. Today* **2003**, 78, 387–396.
- [28] M. O. Guerrero-Pérez, E. Rojas, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, F. Sánchez-Minero, C. Fernández-Vargas, M. A. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 9260–9267.
- [29] V. Braga, F. Garcia, J. Dias, S. Dias, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, 92, 851–855.
- [30] Y. Liu, P. Cong, R. D. Doolen, S. Guan, V. Markov, L. Woo, S. Zeyb, U. Dingerdissen, *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, 254, 59–66.
- [31] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal. Today* **2007**, 127, 113–131.
- [32] B. Savova, S. Loridant, D. Filkova, J. M. M. Millet, *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, 390, 148–157.
- [33] E. Heracleous, A. Delimitis, L. Nalbadian, A. A. Lemonidou, *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, 325, 220–226.
- [34] M. O. Guerrero-Pérez, A. E. Lewandowska, M. A. Bañares, *Recent Pat. Chem. Eng.* **2008**, 1, 201–208.
- [35] M. O. Guerrero-Pérez, M. A. Bañares, *Catal. Today* **2009**, 142, 245–251.

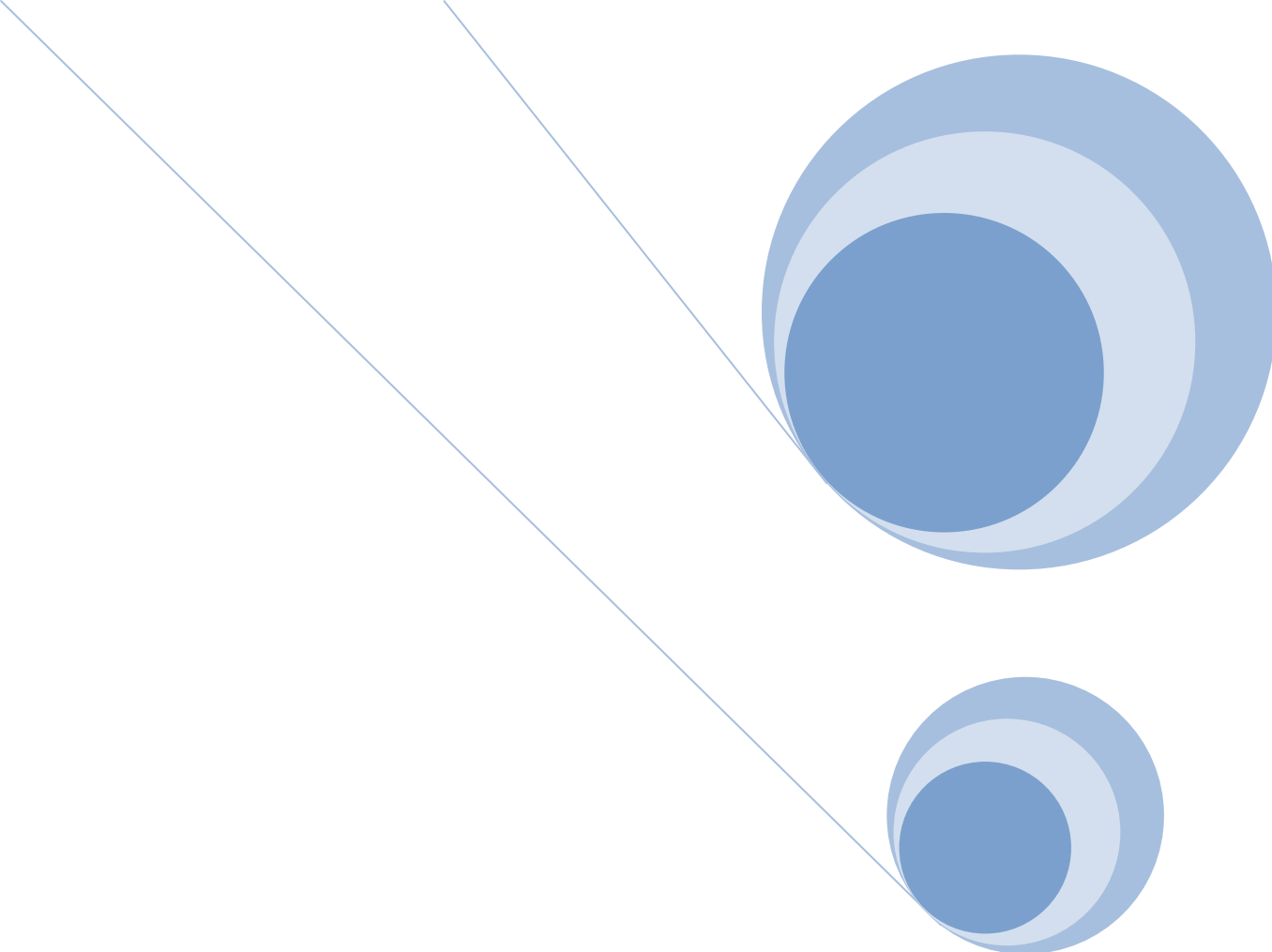
Received: April 1, 2011

Revised: June 28, 2011

Published online on August 25, 2011

“La mayoría de las ideas fundamentales de la ciencia son esencialmente sencillas y, por regla general pueden ser expresadas en un lenguaje comprensible para todos”

Albert Einstein



Capítulo 5

DISCUSIÓN INTEGRADORA

5.1. Estudios teóricos de adsorción sobre (110)-VSbO₄

Los catalizadores basados en antimonio-vanadio-oxígeno mostraron ser muy prometedores en la amonoxidación de propano a acrilonitrilo, con rendimientos superiores a 50% (1SbV/Al); sin embargo, este mismo catalizador muestra una actividad y selectividad muy bajas hacia acetonitrilo en la amonoxidación de etano. Los resultados de caracterización (XRD y Raman) mostraron que durante la amonoxidación, tanto a partir de etano como de propano, se forma la fase trirutilo de antimoniato de vanadio (VSbO₄), fase directamente relacionada con la amonoxidación. Sin embargo, el sistema V-Sb-O es eficaz en la amonoxidación de propano, pero no de etano. Era necesario, por tanto, explicar por qué dichos hidrocarburos reaccionaban de forma distinta en este sistema.

Para entender la importancia del hidrocarburo, etano o propano, en la reacción sobre sistemas V-Sb-O se realizó un estudio teórico la estructura de la fase trirutilo de VSbO₄ y de la adsorción de reactivos, intermediarios y productos de reacción sobre la fase trirutilo. Cuando un catalizador sólido es usado para llevar acabo reacciones químicas, la reacción global usualmente consiste de una serie de pasos elementales. El primero de ellos consiste es la adsorción de reactantes (O₂, amoníaco e hidrocarburos). Los cálculos teóricos realizados en la presente memoria mostraron que el amoníaco se adsorbe favorablemente sobre los sitios Brønsted presentes en la superficie (110)-VSbO₄, más que en los sitios ácidos Lewis. Sin embargo, la adsorción y activación de la molécula de amoníaco es más favorable sobre los átomos de vanadio de los sitios ácidos Lewis, que los sitios de antimonio. Por otro lado, los cálculos sobre la adsorción de etileno y etano muestran que los sitios preferidos de adsorción es en los átomos de vanadio, donde también se adsorbe el NH₃ con mucha más fuerza. Por ello, no es posible la adsorción de etileno y etano en los centros del catalizador en presencia de amoníaco. Esto explica que este sistema catalítico no sea activo en la reacción de amonoxidación de etano (Figura 21(c)). Los estudios teóricos también indican que durante la reacción de ODH, existe una competición por los mismo sitios entre ambos hidrocarburos (etileno y etano), lo cual explica el porqué estos

catalizadores tampoco son efectivos, para la reacción de ODH de etano (Figura 21(a)).

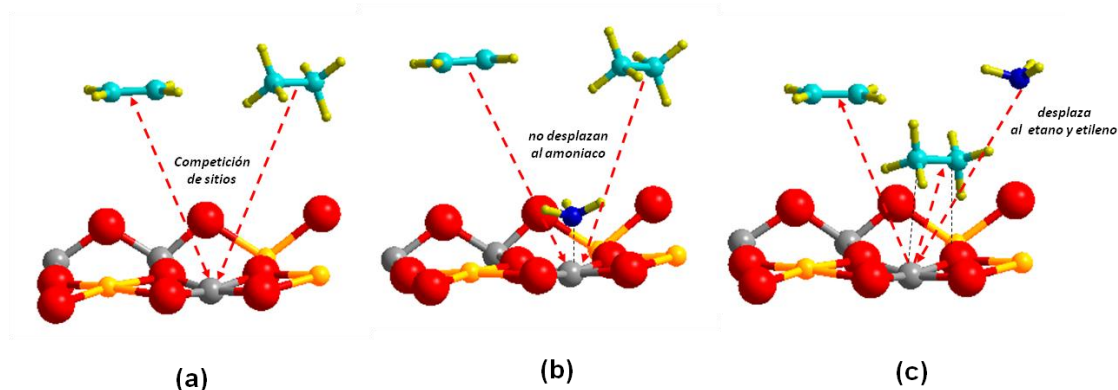


Figura 21. Representación de la adsorción de etileno, etano y amoníaco en la superficie (110)-VSbO₄. (a) competición de ambas moléculas por los mismos sitios (ODH), (b) adsorción de amoníaco seguido del etano y etileno y (c) adsorción del etano ó etileno seguido de la adsorción de amoníaco.

A diferencia de los hidrocarburos C₂, la adsorción de propileno y propano ocurre tanto sobre centros de antimonio como de vanadio, siendo la adsorción paralela más favorable que la perpendicular. De las geometrías optimizadas en la adsorción de propano en la superficie (110)-VSbO₄ se observó que la adsorción de propano optima es cuando la molécula está paralela a la superficie en los sitios de vanadio; empero, dicha energía de adsorción en vanadio es menor que la del amoníaco. Así que aquella sería la situación esperable en reacciones tipo ODH. Durante amonoxidación de propano, la adsorción competitiva de amoníaco previene la adsorción de propano en los sitios de vanadio de la fase trirutilo. Por lo tanto, la activación de propano ha de ocurrir en otro sitio. Es interesante destacar que la adsorción de propileno no sólo está favorecida en dichos sitios de vanadio, donde tampoco puede competir con la adsorción de amoníaco, sino también en los sitios de antimonio. Allí, la adsorción relativa de propileno y de amoníaco sí permitiría la existencia de moléculas C₃ adsorbidas en centros de antimonio, cerca de centros de vanadio donde se adsorbe NH₃ (Figura 22A). Esto permitiría la coordinación y formación de enlace carbono-nitrógeno conducentes al grupo nitrilo. Es más, los cálculos demuestran que la molécula de acrilonitrilo se

adsorbe perpendicular a la superficie sobre un centro de vanadio (Figura 22B) y que su energía de adsorción es menor que la de NH_3 . Por ello, una vez formado, el nitrilo abandonaría la superficie rápidamente por efecto de otra molécula nueva de amoníaco entrante. Queda pues la duda de cómo podría contarse con la presencia de propileno en este sistema. Este punto se trata a renglón seguido.

En estudios *operando* Raman-GC ^[214,213] previos habíamos demostrado la presencia de grupos alcóxido durante amonoxidación, así las especies molecularmente dispersas de óxido de vanadio (VO_x) serían responsables de la activación de propano. Ello da lugar a una fuente de propileno a partir de propano. Esto permite explicar la importancia de la presencia de especies dispersas de vanadio. Así, un esquema probable del mecanismo de reacción podría resumirse como sigue:

(1) las especies dispersas de VO_x transforman la molécula de propano en propileno

(2) el propileno se coadsorbe en los sitios de antimonio de la superficie (110)- VSbO_4 y el amoníaco en los sitios vecinos de vanadio, insertando así el átomo de nitrógeno al intermedio propileno, formando así el acrilonitrilo y desorbiendo este del sitio de vanadio (Figura 22).

(3) una nueva molécula de NH_3 desplazaría el nitrilo formado sobre el sitio de vanadio.

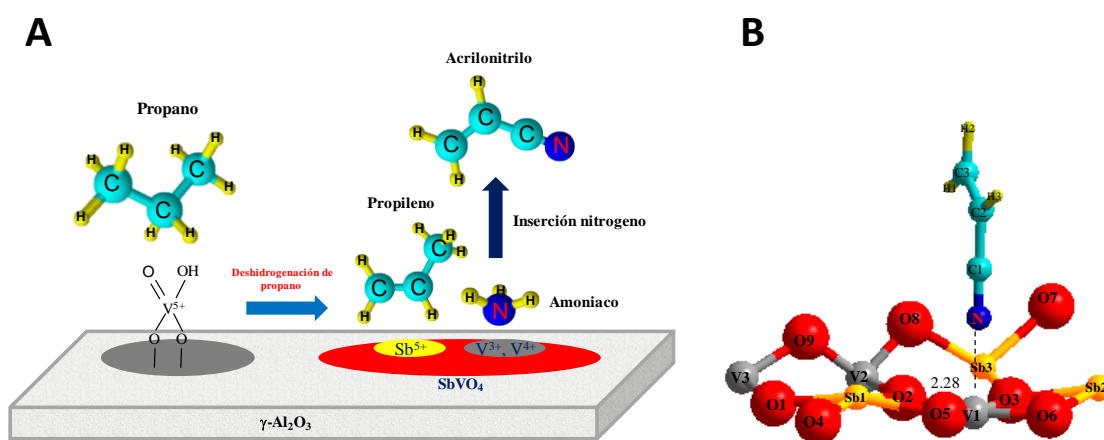


Figura 22. A) Posible mecanismo de reacción para la amonoxidación de propano a acrilonitrilo y B) adsorción de acrilonitrilo en los sitios de vanadio de la superficie (110)- VSbO_4 .

En los catalizadores reales existen vacantes, cuya importancia se calculó. Así, se observa que la adsorción de amoníaco, etileno, etano, propileno y propano en la superficie (110)-VSbO₄ con vacantes catiónicas está más favorecida que en la estructura estequiométrica. Estos resultados confirman la evidencia experimental, que el VSbO₄ con estructura rutilo presenta mayor actividad catalítica debido a la presencia de vacantes catiónicas^[213,244]. Es difícil controlar el número exacto de vacantes en una estructura rutilo real, incluso más cuando estas vacantes aparecen y desaparecen durante reacción. El hecho de que las vacantes catiónicas permitan que la adsorción de amoníaco e hidrocarburos sea más favorable explica el papel de los dopantes que aumentan la actividad de los sistemas catalíticos Sb-V-O debido a la creación de vacantes catiónicas, como es el caso de los grupos de bp/INEOS, de Brazdil con aluminio y titanio^[245], Cavani y col.^[247] o Guerrero y Bañares^[246] con niobio. Cavani y col.^[247] reportaron el efecto de la incorporación de diferentes elementos en la estructura rutilo, por ejemplo, la incorporación de titanio a la superficie rutilo promueve una mayor actividad. También esta tendencia está en línea con los resultados reportados previamente, los cuales muestran como la incorporación de dopantes (usando una cantidad apropiada de dopante y también de método de síntesis) modula las vacantes catiónicas en la estructura VSbO₄, con el objetivo de controlar sus propiedades catalíticas^[71, 248]. Brazdil y col.^[247] observan espectroscópicamente la formación de vacantes por adición de dopantes, y cómo estos sistemas mejoran su actividad^[247].

En resumen, cabe destacar que para el sistema V-Sb-O hemos:

- i) explicado la relación estructura-actividad en los catalizadores V-Sb -O para la amonoxidación de etano y propano, indicando cuál es el camino reactivo probable,
- ii) destacado la importancia de las vacantes catiónicas en la reactividad, y
- iii) explicado por qué estos catalizadores no son activos en las conversión de etano.

5.2. Amonoxidación de etano: catalizadores Ni-Nb

Los catalizadores basados en antimonio-vanadio son ineficaces para la obtención de acetonitrilo mediante la reacción de amonoxidación de etano, por ello, se buscó un sistema alternativo. La bibliografía revela que los catalizadores basados óxidos de níquel y niobio son prometedores para la reacción de ODH de etano. Debido a su capacidad de activar etano y a su acidez, parecían una opción razonable para la amonoxidación de etano. Así, se prepararon catalizadores másicos con diversas relaciones Ni/Nb. Se vio como la adición de pequeñas cantidades de niobio al NiO favorece la formación de acetonitrilo, debido a la incorporación de los átomos de niobio en la red del NiO, puesto que ambos átomos presentan radios iónicos muy parecidos (Ni^{2+} (0.69 Å) y Nb^{5+} (0.64 Å)). Además, los estudios de HRTEM permitieron identificar la presencia de dos fases distintas Ni-Nb-O, con distintos espaciados y tamaños de partícula. Ambas coexisten en todos los catalizadores másicos, aunque la proporción de la de tamaño pequeño aumenta con la cantidad de Nb, haciendo al sistema menos activo y selectivo hacia la formación de acetonitrilo, lo cual implica que la fase activa es la estructura Ni-Nb-O de menor tamaño o una interacción incipiente de iones de niobio con la red de NiO (Figura 23).

Un estudio simultáneo de la estructura del catalizador y de su actividad permitiría profundizar en un conocimiento molecular de la relación estructura-actividad. Así se realizó un estudio Raman-GC operando de la formación de fases de Ni-Nb-O durante amonoxidación de etano. Para ello es fundamental que el reactor Raman operando funcione como el reactor de lecho fijo convencional. Así, la figura 24 muestra los valores de conversión y de rendimiento comparados entre los reactores convencionales de lecho fijo del laboratorio y los reactores operando Raman de lecho fijo. Claramente, los datos de actividad obtenidos en el reactor operando Raman están libres de artefactos.

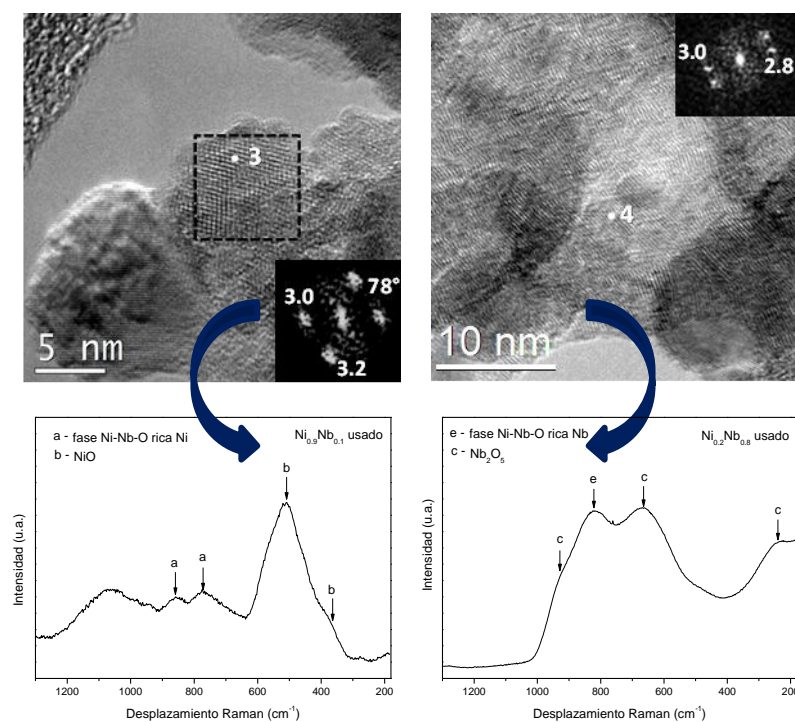


Figura 23. Microscopías HRTEM y espectros Raman de las muestras de $\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$ y $\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$ después de la reacción de amonoxidación de etano. a: fase Ni-Nb-O rica en Ni, b: NiO , c: Nb_2O_5 y e: fase Ni-Nb-O rica en Nb.

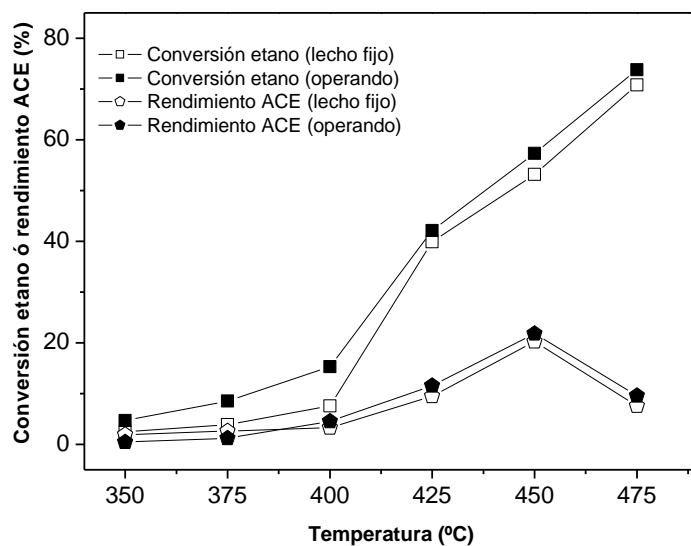


Figura 24. Comparación del reactor de lecho fijo y operando.

5.3. Catalizadores Ni-Nb nanoestructurados

La dispersión de óxidos metálicos en distintos soportes presenta múltiples ventajas, como por ejemplo una mayor resistencia mecánica, menor coste, disminución de la probabilidad de sinterización de la fase activa, y una mayor facilidad de controlar las especies activas presentes en la superficie del catalizador. El tamaño y la presencia de las fases activas puede ser fácilmente modulada por el uso del soporte apropiado. Por ello se prepararon varias series de catalizadores, dos mediante el método de impregnación convencional de especies de NiO sobre soportes de óxido de niobio de diferente área, y otras dos series mediante el novedoso método de la nanodispersión jerarquizada, así como sobre dos soportes con morfología diferente. La síntesis de los catalizadores por nanodispersión jerarquizada en seco confirma que la actividad catalítica y selectividad pueden ser moduladas por las características del soporte. De esta manera se prepararon varias series de catalizadores con diferentes soportes. La primera serie fue sintetizada sobre un soporte Nb₂O₅-Nano ó NBO con elevada área superficial (197 m²/g) caracterizado por partículas esféricas con tamaños entre 15-30 nm, una segunda serie sintetizada con el soporte Nb₂O₅ preparado por calcinación del NBO a 550°C por 5h que presenta baja área superficial (37.9 m²/g) y la última serie fue sintetizada con Nb₂O₅ comercial ó Nb₂O₅-Micro de muy baja área superficial (0.8 m²/g) el cual principalmente consiste de partículas con tamaños entre 5-20 µm.

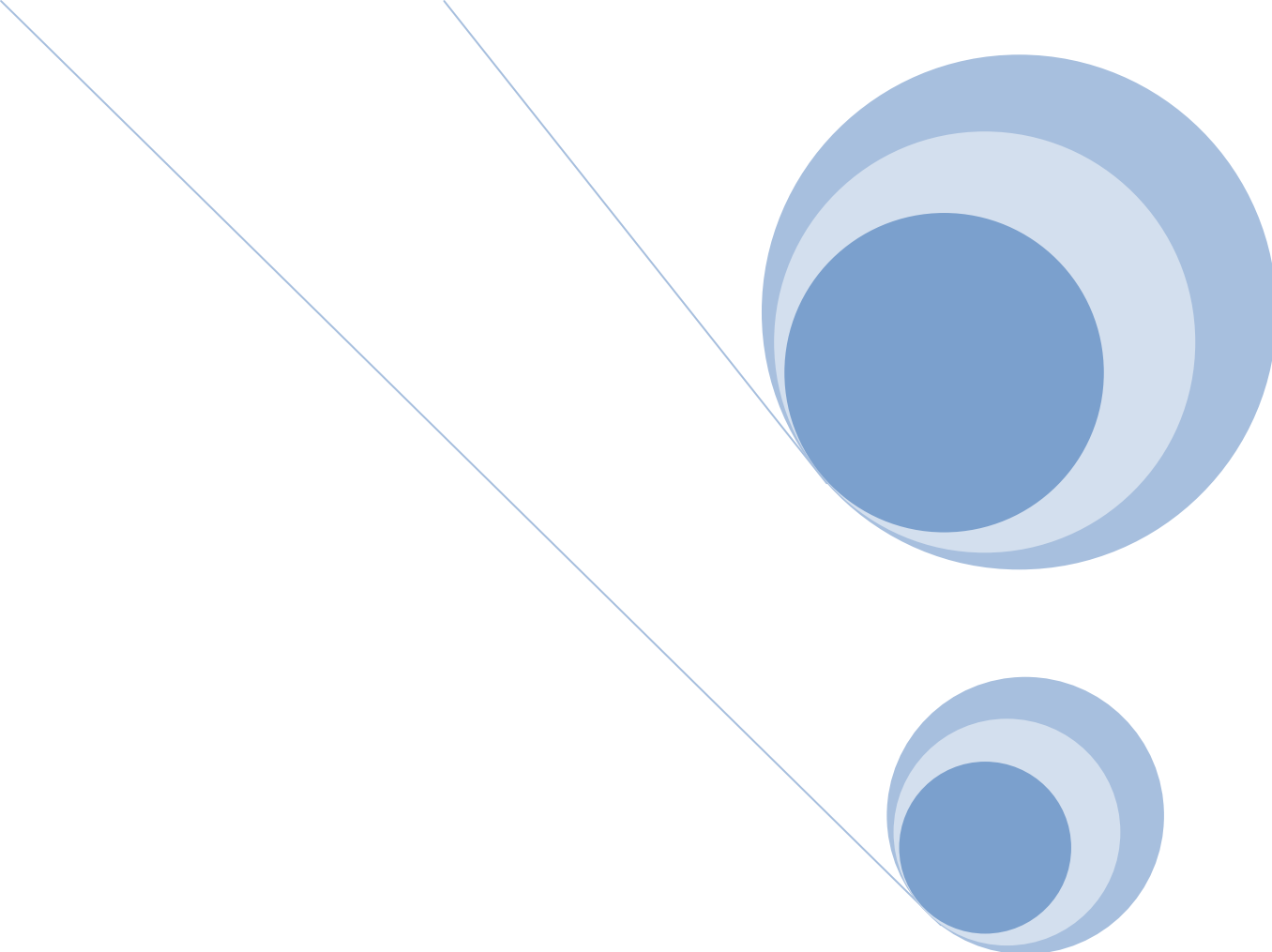
Los datos de caracterización de la series preparadas por el método de impregnación convencional mostraron que a recubrimientos bajos del soporte Nb₂O₅ de área superficial elevada (serie NBO) se observa una dispersión mayor de las especies de NiO, las cuales se forman con tamaños de partícula pequeños (no observados en los análisis de DRX), y la interacción incipiente entre los óxidos de niobio y níquel está favorecida. A pesar de ello, estos catalizadores son poco activos y selectivos hacia acetonitrilo en la amonoxidación de etano, lo cual demuestra que además de la presencia de la fase Ni-Nb-O, es necesario la presencia de NiO. Así, a recubrimientos más

elevados, se detecta la presencia de ambas fases con una relación de intensidades Ni-Nb-O/NiO determinada por rayos-X cercana a 0.5, obteniéndose resultados catalíticos buenos con rendimientos a acetonitrilo cercanos al 17 % a una temperatura de reacción moderada. Mientras que el uso de un soporte con baja área superficial limita la dispersión de las nanopartículas NiO limitando la formación de fase mixta Ni-Nb-O y por consiguiente la actividad y selectividad en la amonoxidación de etano.

En la serie Nano preparada mediante el novedoso método de la nanodispersión jerarquizada, la reacción de amonoxidación favorece la interacción del NiO con el soporte llevando a la formación de una fase mixta de Ni-Nb-O, identificada en los catalizadores usados, y, de nuevo, con una relación de intensidades Ni-Nb-O/NiO determinada por rayos-X cercana a 0.5. Sin embargo, en el caso de la serie Micro ninguna fase mixta Ni-Nb-O fue detectada en los catalizadores ni frescos ni usados. La presencia de esta fase mixta en los catalizadores de la serie Nano, permite obtener catalizadores muy activos y selectivos hacia la formación de acetonitrilo alcanzando 20% de rendimientos hacia acetonitrilo, mientras la ausencia de la fase incipiente en los catalizadores de la serie Micro, hace que los catalizadores sean menos selectivos hacia acetonitrilo pero muy selectivo hacia etileno. La diferente conducta catalítica observada en ambas series confirma la relevancia de la fase mixta Ni-Nb-O en la inserción del grupo nitrilo.

“El esqueleto de la ciencia son los hechos, pero los músculos y los nervios son el significado que se les confiere, y el alma de la ciencia son las ideas”

Ruy Pérez Tamayo (Científico mexicano)

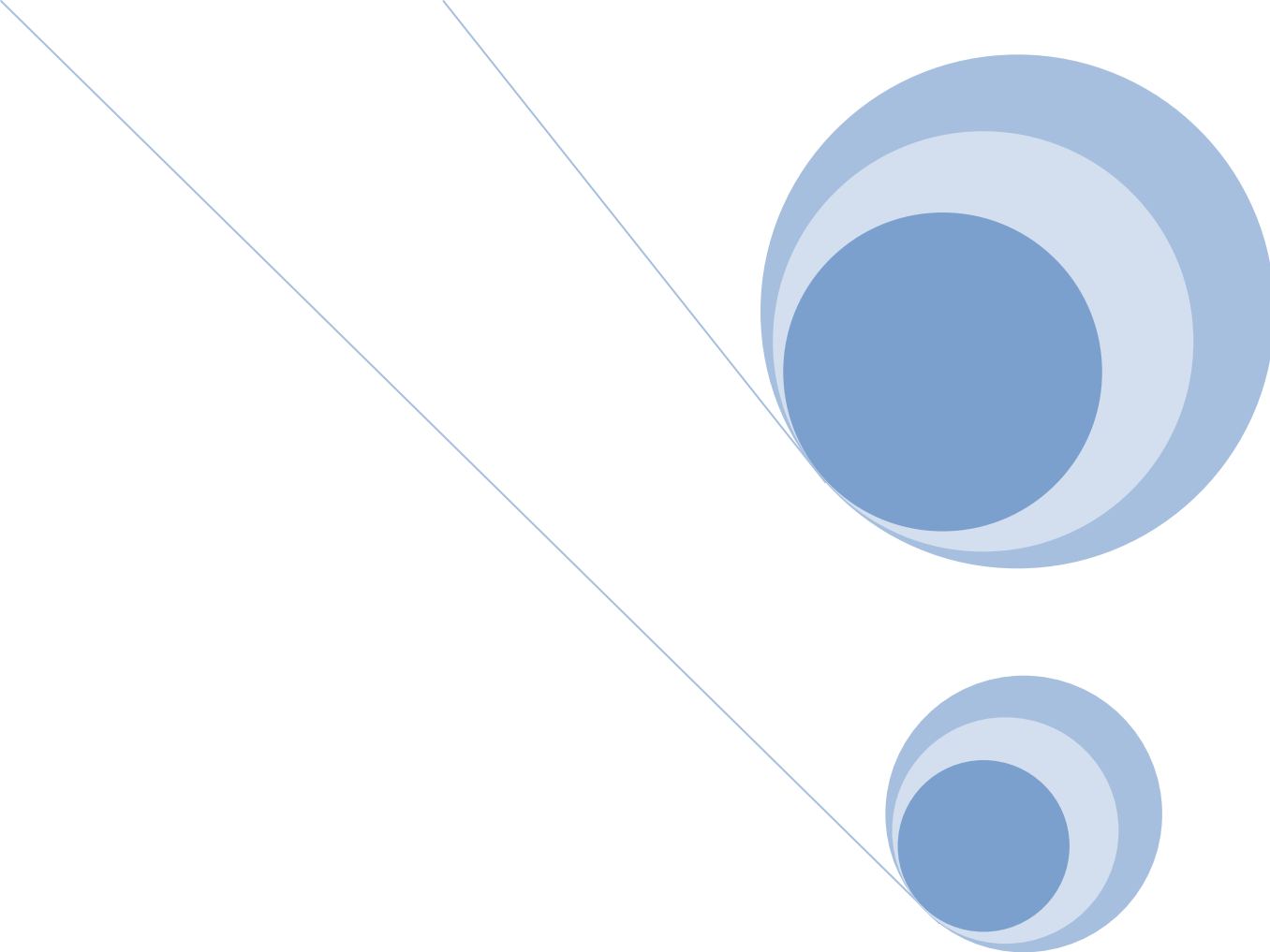


Capítulo 6

CONCLUSIONES

- Los catalizadores basados en antimonio-vanadio-oxígeno son catalizadores activos y selectivos en la formación de acrilonitrilo a partir de propano, pero poco activos y selectivos en la formación de acetonitrilo a partir de etano.
- Los cálculos teóricos sobre la superficie de la fase activa VSbO_4 , mostraron cómo etano y etileno (producto e intermedio) compiten en condiciones de reacción por los mismos sitios. Esto hace que el sistema Sb-V-O sea ineficaz en las reacciones de activación de etano. Además, en presencia de amoníaco, este desplaza dichos hidrocarburos de los centros activos.
- El sistema Sb-V-O es eficaz en la amonoxidación de propano. Durante la amonoxidación de propano intervienen dos centros activos, el propano se adsorbe en las especies dispersas VO_x , donde es transformado hacia propileno, que se adsorbe en centros de antimonio de la superficie de la fase VSbO_4 e interactúa con amoníaco adsorbido en el centro vecino de vanadio. Al coordinarse, el acrilonitrilo permanece perpendicular a la superficie con el grupo nitrilo unido al centro de vanadio, de donde es desplazado por una molécula entrante de amoníaco.
- Los cálculos DFT indican que la presencia de vacantes catiónicas aumenta notablemente la capacidad de activar reactivos e intermediario en el sistema V-Sb-O. Lo que explica la utilización de aditivos como promotores de dicho sistema al promover la presencia de vacantes.

- En la reacción de amonoxidación de etano sobre el sistema catalítico Ni-Nb-O es necesario el concurso de dos fases: especies NiO en presencia de NiO modificado por niobio. Además, se ha demostrado que la relación óptima de intensidades de difracción de rayos-X Ni-Nb-O/NiO se encuentra cercana a 0.5.
- El uso del soporte adecuado permite modular la reacción de amonoxidación de etano puesto que es posible modular la cantidad y tamaño de las especies de NiO y Nb-Ni-O con el uso del soporte adecuado.



ANEXOS

ANEXO I

Estudios adicionales no incluidos en los artículos publicados

Amonoxidación de etano*Catalizadores de antimonio-vanadio soportados en γ -alúmina*

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de antimonio-vanadio soportados.

Catalizador	Relación atómica (Sb/V)	Sb+V "monocapa"	Composición (ICP) (% peso)		Área Superficial (m ² /g)	Acidez total (μmol NH ₃ /m ²)
			Sb	V		
γ -Al ₂ O ₃	-	-	-	-	193	-
1V/Al	-	1	-	9.9	159	4.59
1Sb/Al	-	1	18.6	-	130	1.39
0.5SbV2	0.5	0.5	3.6	2.3	191	1.29
1SbV2	0.5	1	6.5	4.1	161	2.60
1.5SbV2	0.5	1.5	8.1	5.8	156	2.83
0.5SbV	1	0.5	5.1	1.8	181	1.21
1SbV	1	1	8.3	3.0	162	2.13
1.5SbV	1	1.5	12.7	4.5	152	2.16
0.5Sb3V	3	0.5	7.8	1.0	183	1.27
1Sb3V	3	1	14.9	1.8	169	1.53
1.5Sb3V	3	1.5	16.3	2.0	156	1.44

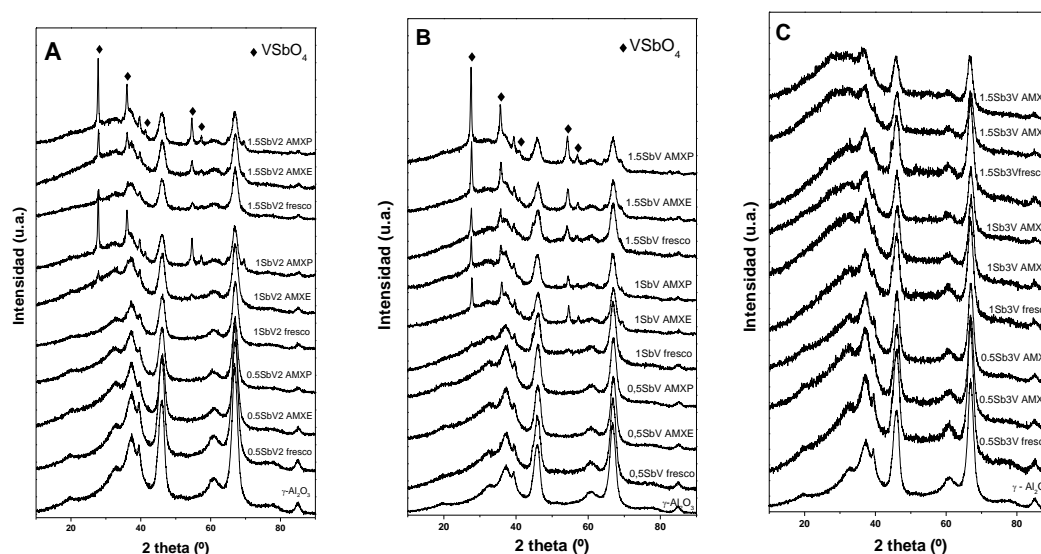


Figura 1. Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores de antimonio-vanadio soportados en alúmina con relación atómica Sb/V, A) 0.5, B) 1 y C) 3.

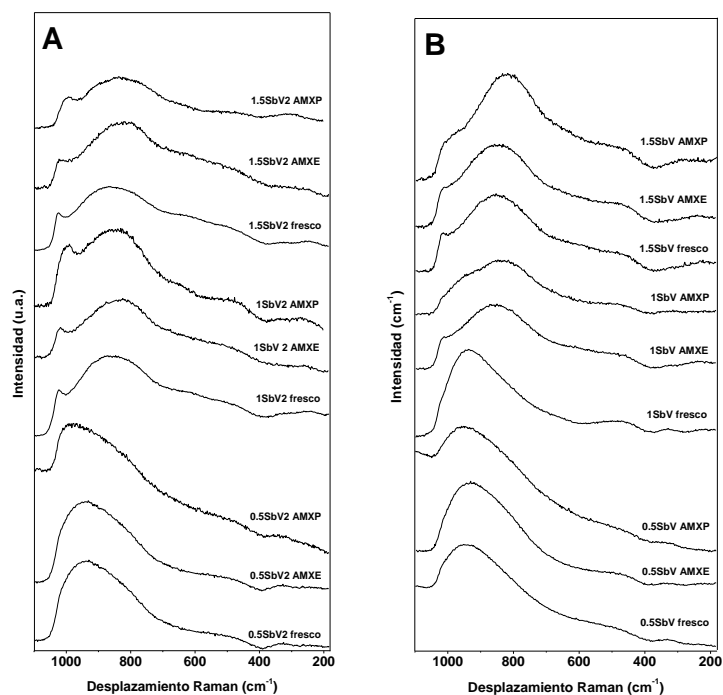


Figura 2. Espectros Raman *in situ* deshidratados de los catalizadores de antimonio-vanadio soportados en alúmina con relación atómica Sb/V, A) 0.5 y B) 1.

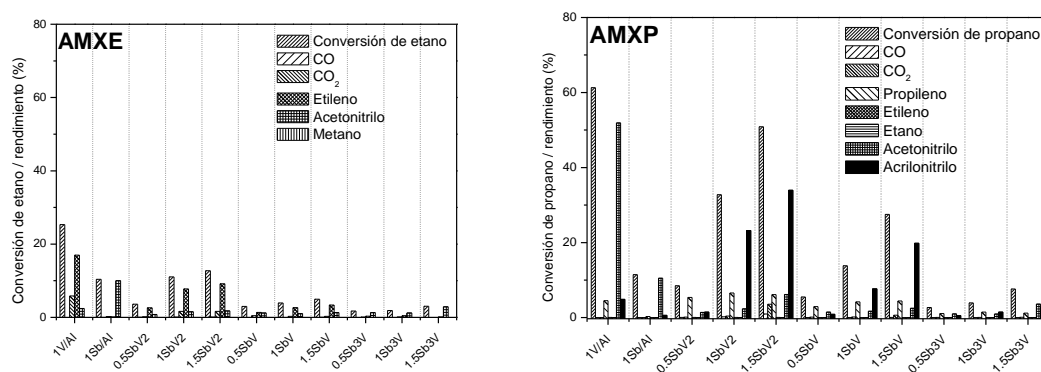


Figura 3. Actividad catalítica de los catalizadores de Sb-V soportados en alúmina en la amonoxidación de etano (AMXE) y propano (AMXP), *Condiciones de la reacción:* Flujo total; 20 ml/min, composición de la alimentación (% volumen): C_2H_6 ó $C_2H_8/O_2/NH_3/He$ (9.8/25/8.6/56.6), 200 mg de catalizador y $T = 450\text{ }^{\circ}C$.

Catalizadores basados en níquel-niobio

Materiales de referencia:

Ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, NBO)

Tabla 2. Área superficial y acidez total del pentóxido de niobio a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Área superficial BET (m^2/g)	Acidez total ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
25	197	2.31
400	91	2.08
450	65	2.82
550	38	5.17

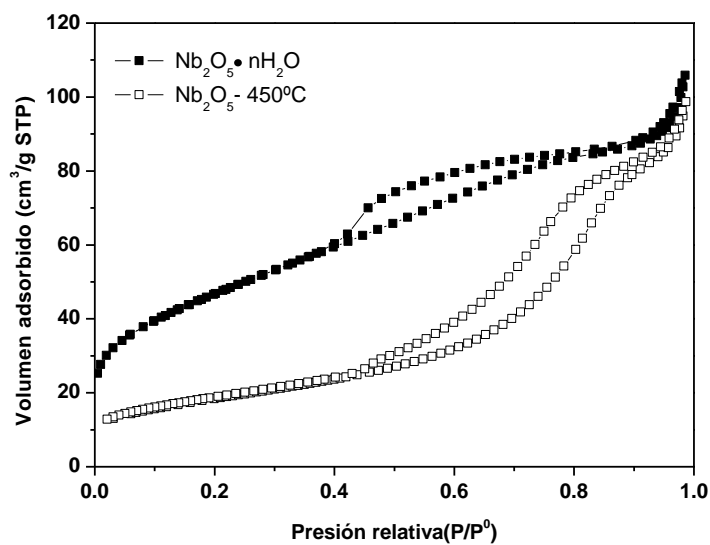


Figura 4. Isotermas de adsorción de nitrógeno a -196°C del pentóxido de niobio a Tamb y calcinado a 450°C .

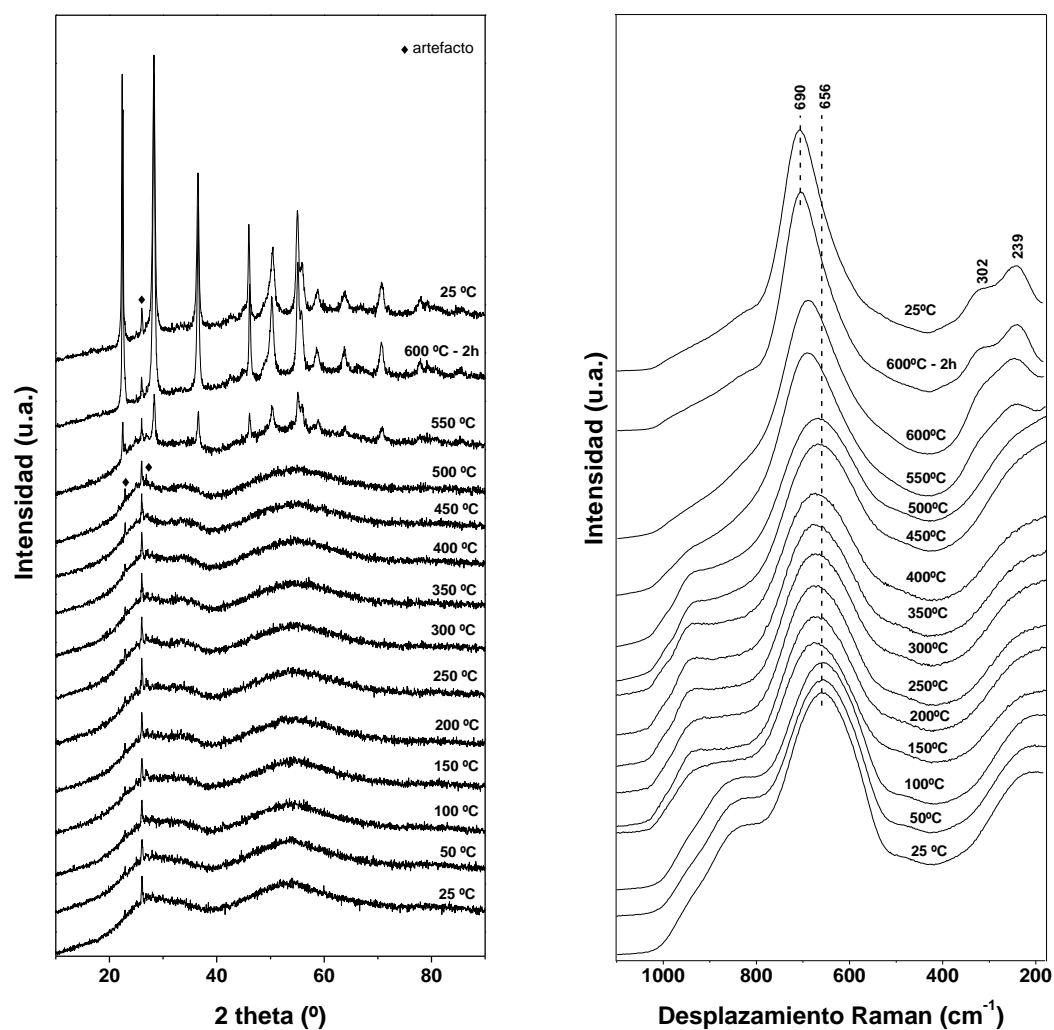


Figura 5. A) Difractogramas de rayos-X en celda de reacción, B) Espectros Raman *in situ* del $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a diferentes temperaturas. ♦ picos debido al portamuestra.

Tabla 3. Bandas Raman del Nb_2O_5 puro bajo condiciones *in situ*.

Estructura	Bandas Raman, cm^{-1}
Amorfo	~ 900 , ~ 650 , ~ 240 cm^{-1}
TT- Nb_2O_5	~ 690 , ~ 240 cm^{-1}
T- Nb_2O_5	~ 700 , ~ 240 cm^{-1}
H- Nb_2O_5	~ 993 , ~ 670 , ~ 625 , 260 cm^{-1}

Niobato de níquel (NiNb_2O_6)

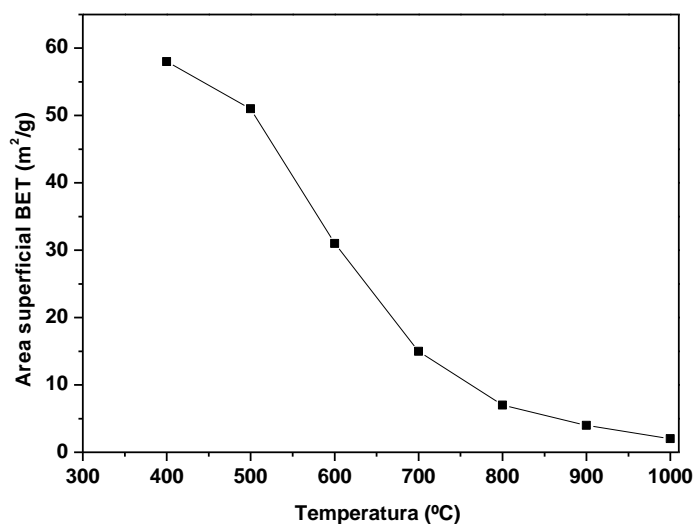


Figura 6. Efecto de la temperatura en el área superficial BET del precursor de NiNb_2O_6 .

Tabla 4. Conversión de etano, selectividad y rendimientos a los diferentes productos en la amonoxidación de etano a acetonitrilo del precursor de NiNb_2O_6 a diferentes temperaturas de calcinación.

Temperatura calcinación (°C)	Conversión de etano (%)	Selectividad (%)				Rendimiento (%)			
		CO ₂	etileno	acetonitrilo	metano	CO ₂	etileno	acetonitrilo	metano
400	69.5	34.1	61.8	3.7	0.4	23.7	43.0	2.6	0.3
600	8.0	6.0	16.7	77.0	0.2	0.5	1.3	6.2	0
1000	2.03	9.9	1.4	88.7	0	0.2	0.1	2.0	0

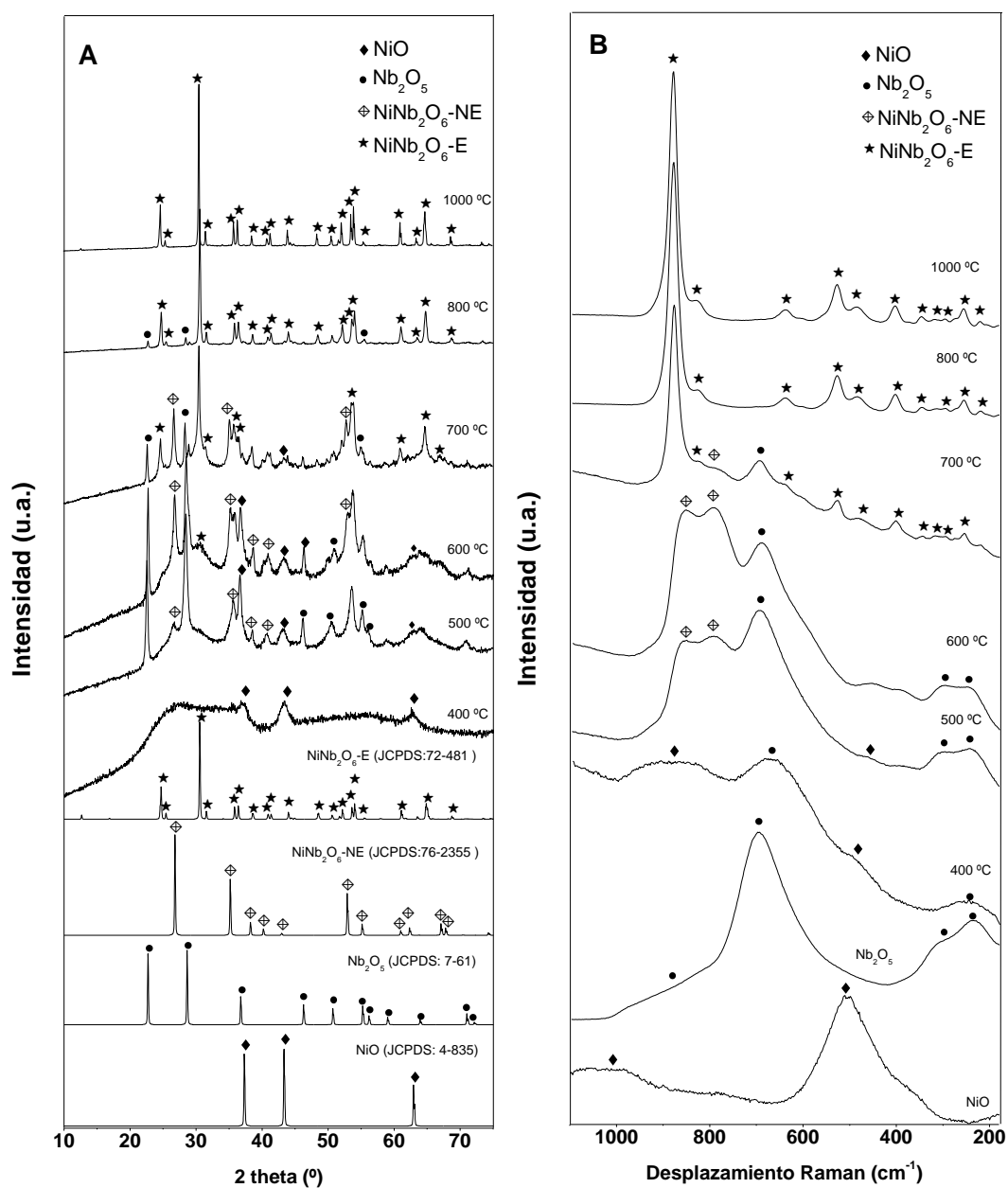


Figura 7. A) Difractogramas de Rayos X del precursor NiNb_2O_6 tratado a diferentes temperaturas.

Catalizadores másicos de Ni-Nb-O

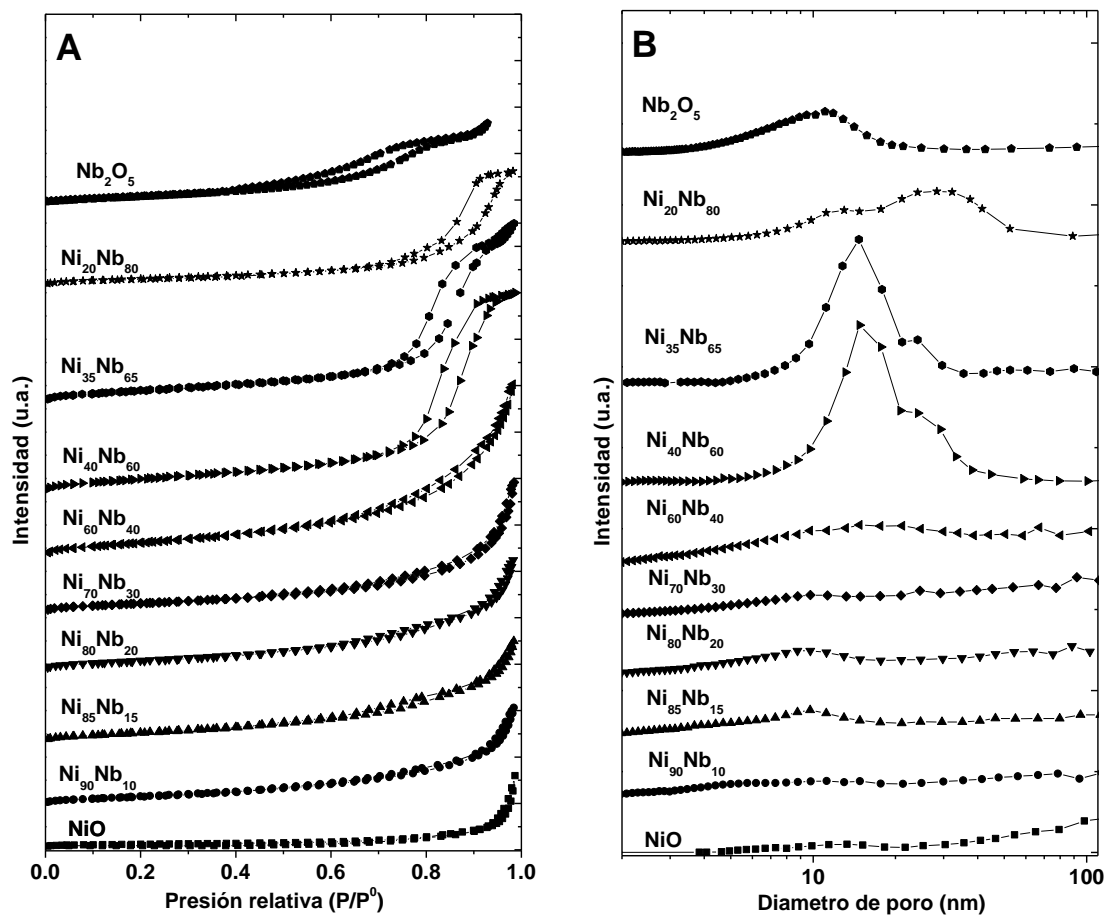


Figura 8. A) Isothermas de adsorción de nitrógeno a -196°C , B) Distribución del tamaño de poro, de los catalizadores másicos de Ni-Nb-O.

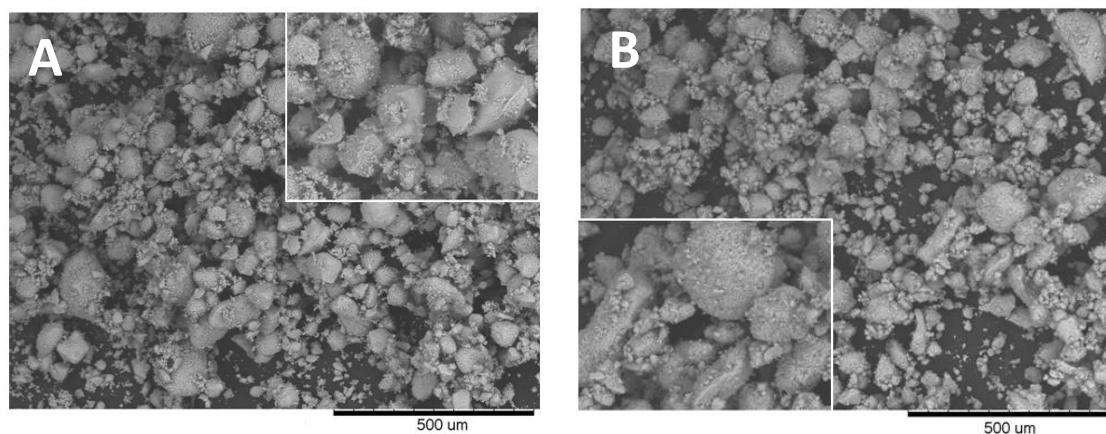


Figura 9. Micrografía SEM de algunos de los catalizadores mas representativos del sistema Ni-Nb-O, A) $\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$ y B) $\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$.

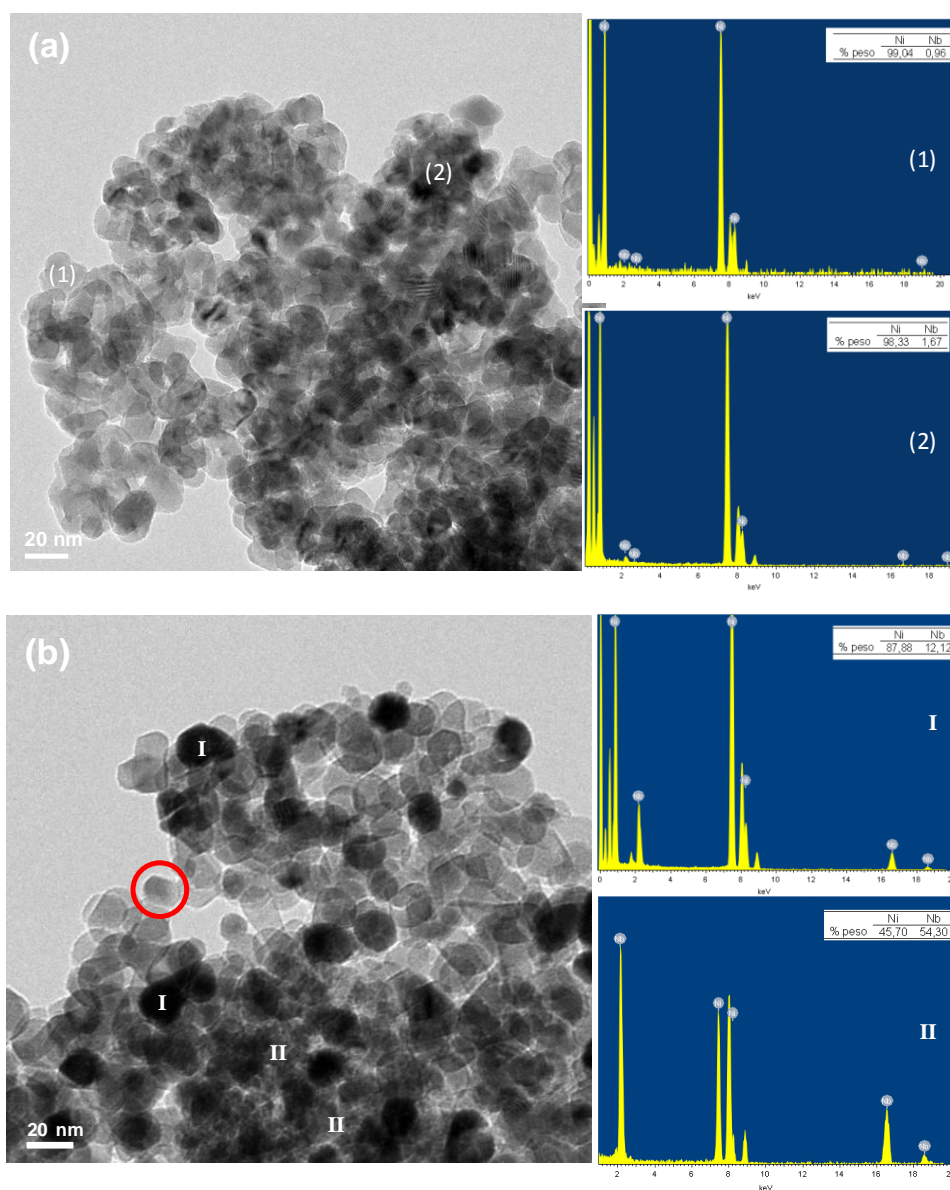


Figura 10. Micrografía TEM y análisis EDS de algunas partículas de: (a) $\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$ fresco y (b) $\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$ fresco.

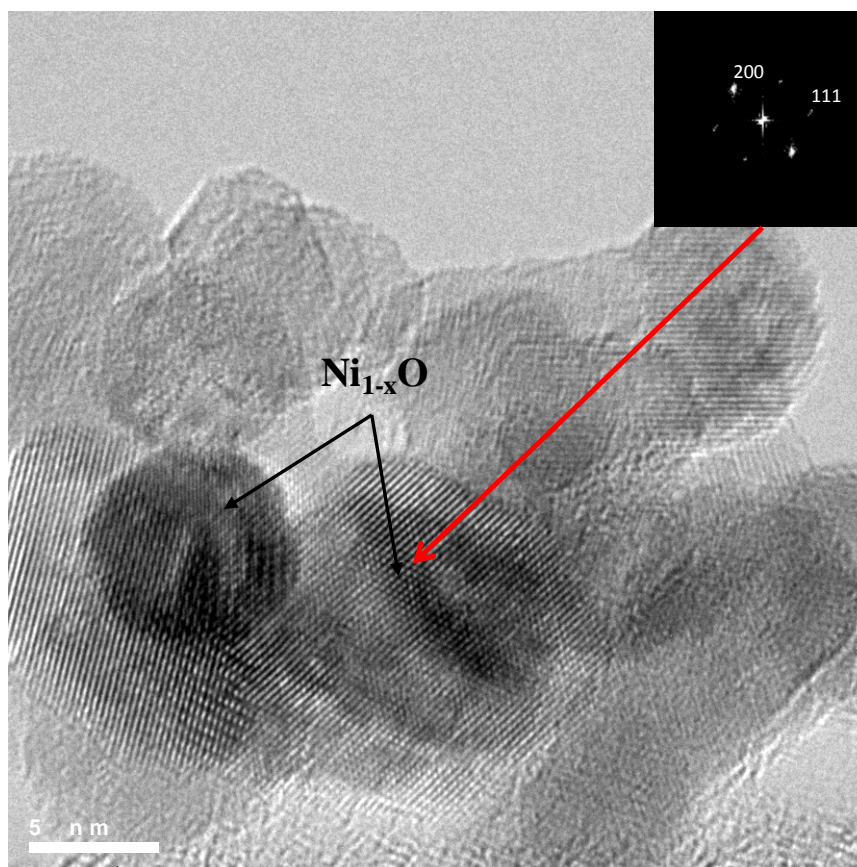


Figura 11. Micrografía HRTEM del catalizador $\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$ fresco y el patrón SAD (figura insertada).

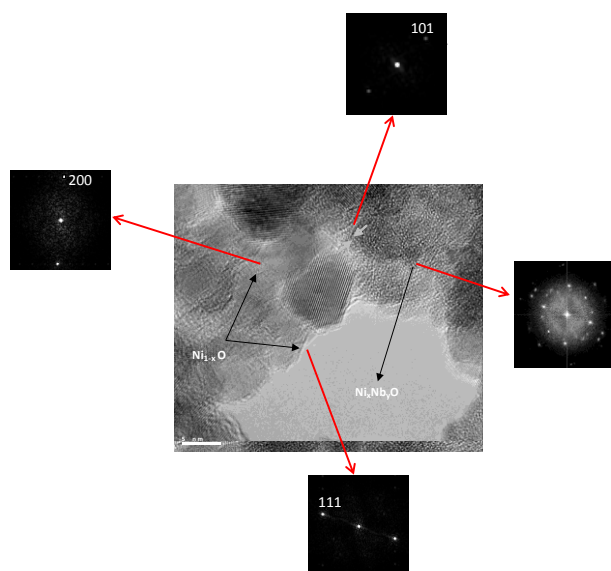


Figura 12. Micrografía HRTEM del catalizador $\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$ fresco y los patrones SAD de cada una de las fases presentes en la superficie del catalizador.

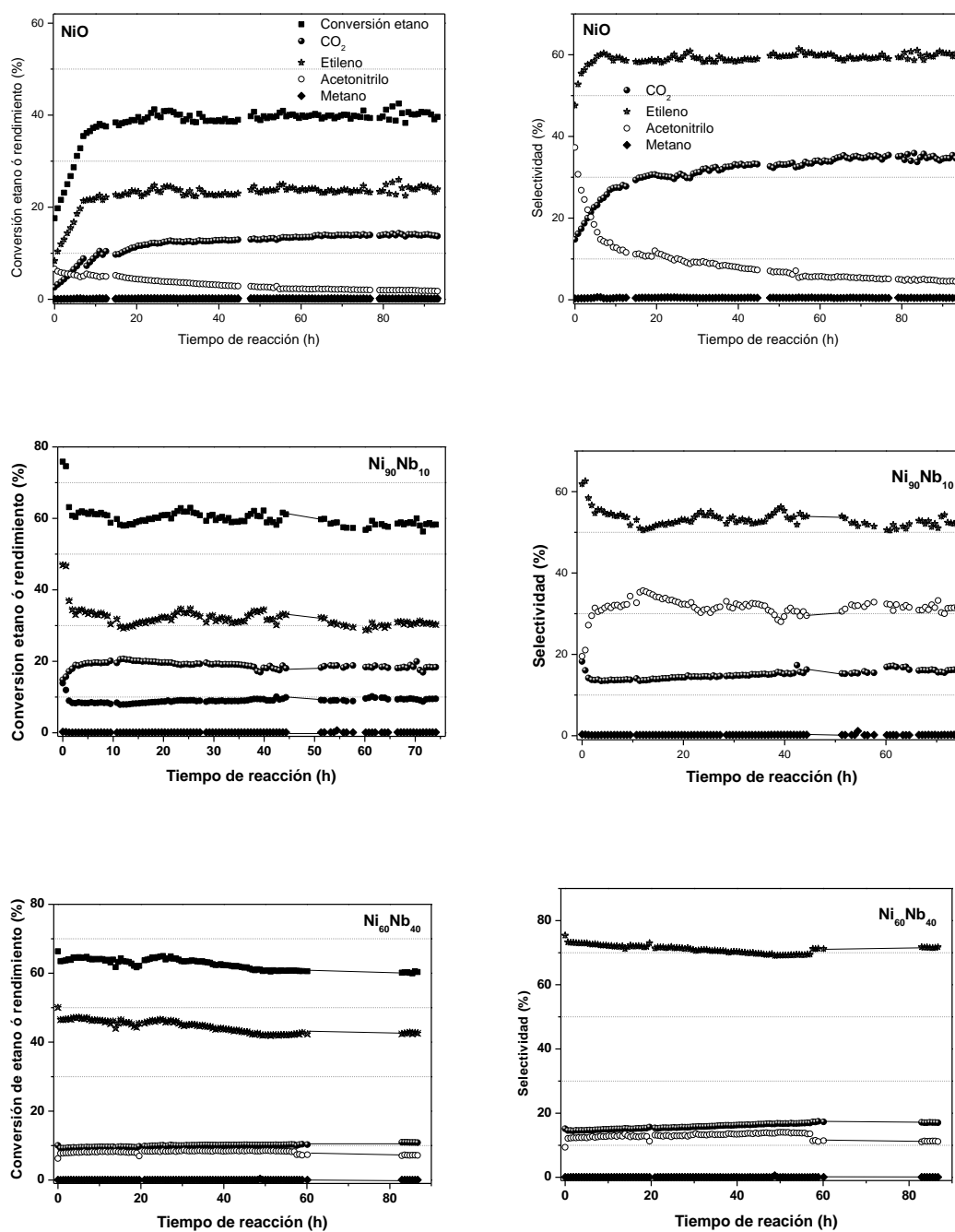


Figura 13. Conversión de etano y rendimiento a los diferentes productos vs tiempo de reacción del NiO puro y catalizadores Ni_{0.9}Nb_{0.1} y Ni_{0.6}Nb_{0.4}. *Condiciones de la reacción:* Flujo total; 20 ml/min, composición de la alimentación (% volumen): C₂H₆/O₂/NH₃/He (9.8/25/8.6/56.6), 200 mg de catalizador y T= 450 °C.

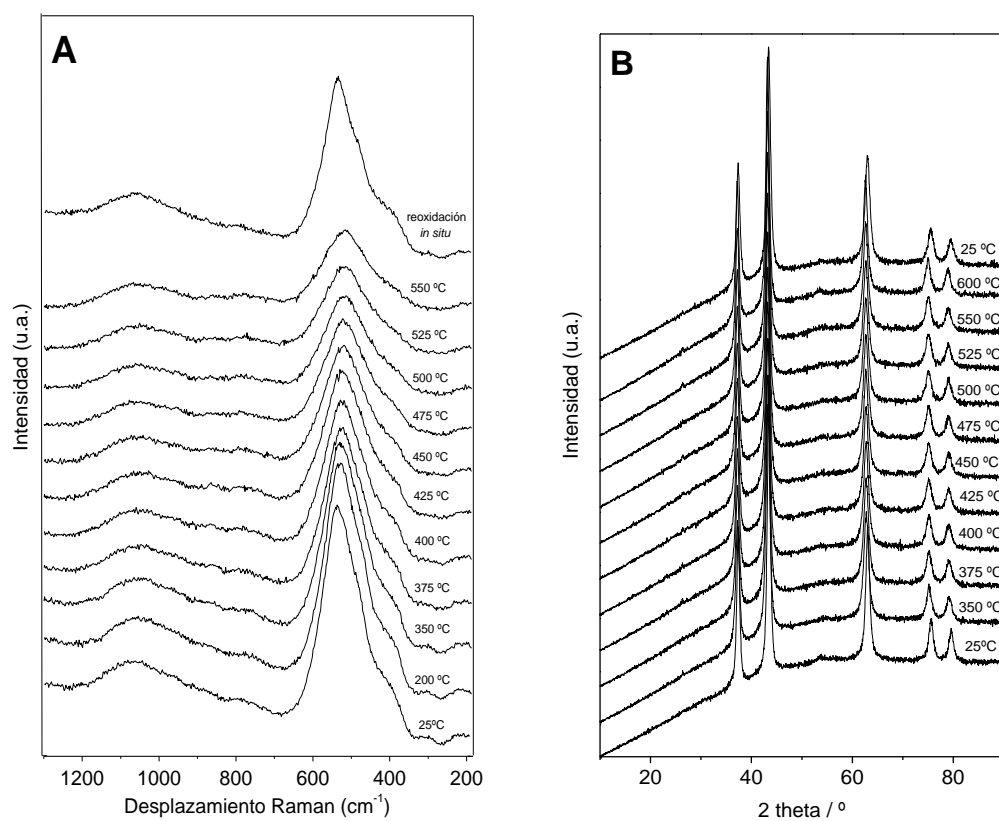


Figura 14. A) Espectros Raman *in situ* y B) Difractogramas de Rayos X en celda de reacción, del catalizador $\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}$ tratado a diferentes temperaturas en flujo de aire.

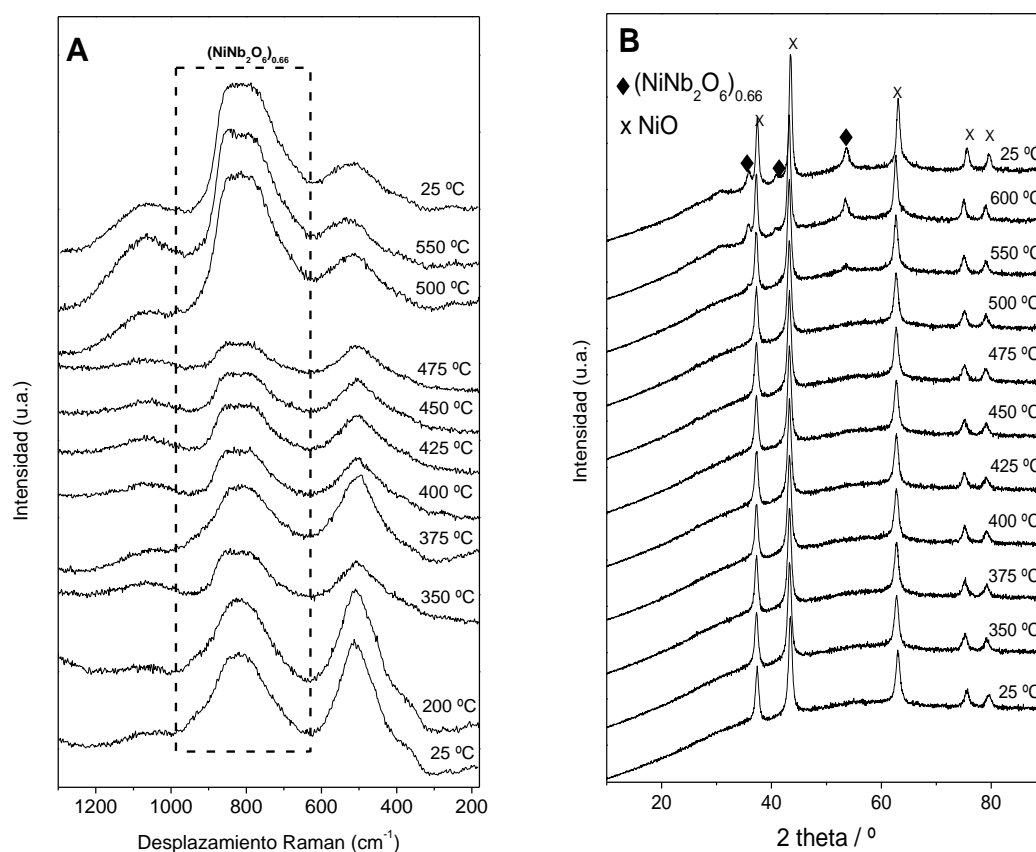


Figura 15. A) Espectros Raman *in situ* y B) Difractogramas de Rayos X en celda de reacción, del catalizador $\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$ tratado a diferentes temperaturas en flujo de aire.

Catalizadores másicos de Ni-V-O

Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores másicos de Ni-V-O.

Catalizador	Relación atómica V/Ni	Composición (ICP) (% peso)		S_{BET} (m^2/g)	Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3 / \text{m}^2$)
		Ni	V		
NiO	-	100	0	20.0	1.91
$\text{Ni}_{90}\text{V}_{10}$	0.111	90	10	52.2	5.59
$\text{Ni}_{60}\text{V}_{40}$	0.666	60	40	26.2	8.01
$\text{Ni}_{40}\text{V}_{60}$	1.500	40	60	13.4	8.57
$\text{Ni}_{35}\text{V}_{65}$	1.857	35	65	9.8	8.55
$\text{Ni}_{20}\text{V}_{80}$	4.000	20	80	3.5	18.15
V_2O_5	0	0	100	4.7	7.47

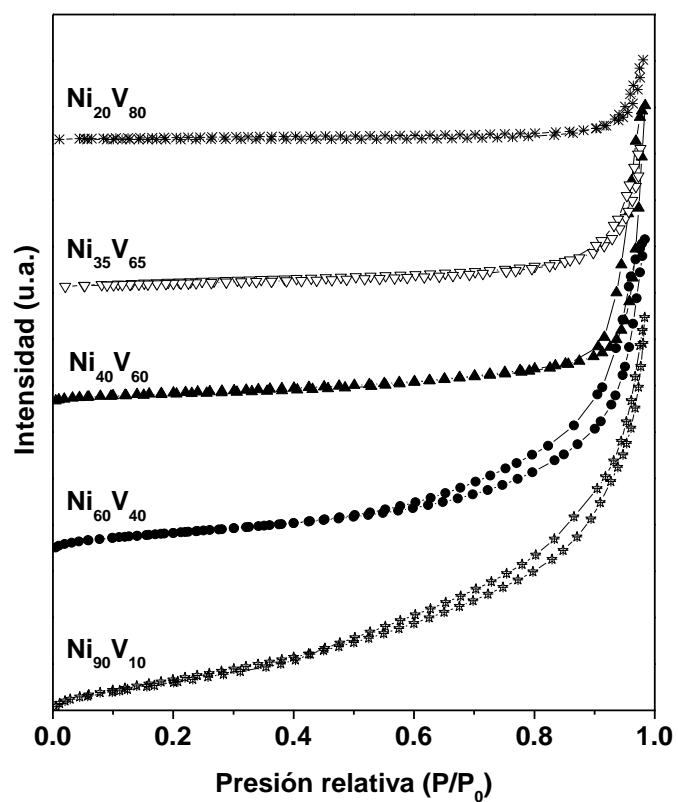


Figura 16. Isotermas de adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de los catalizadores másicos de Ni-V-O.

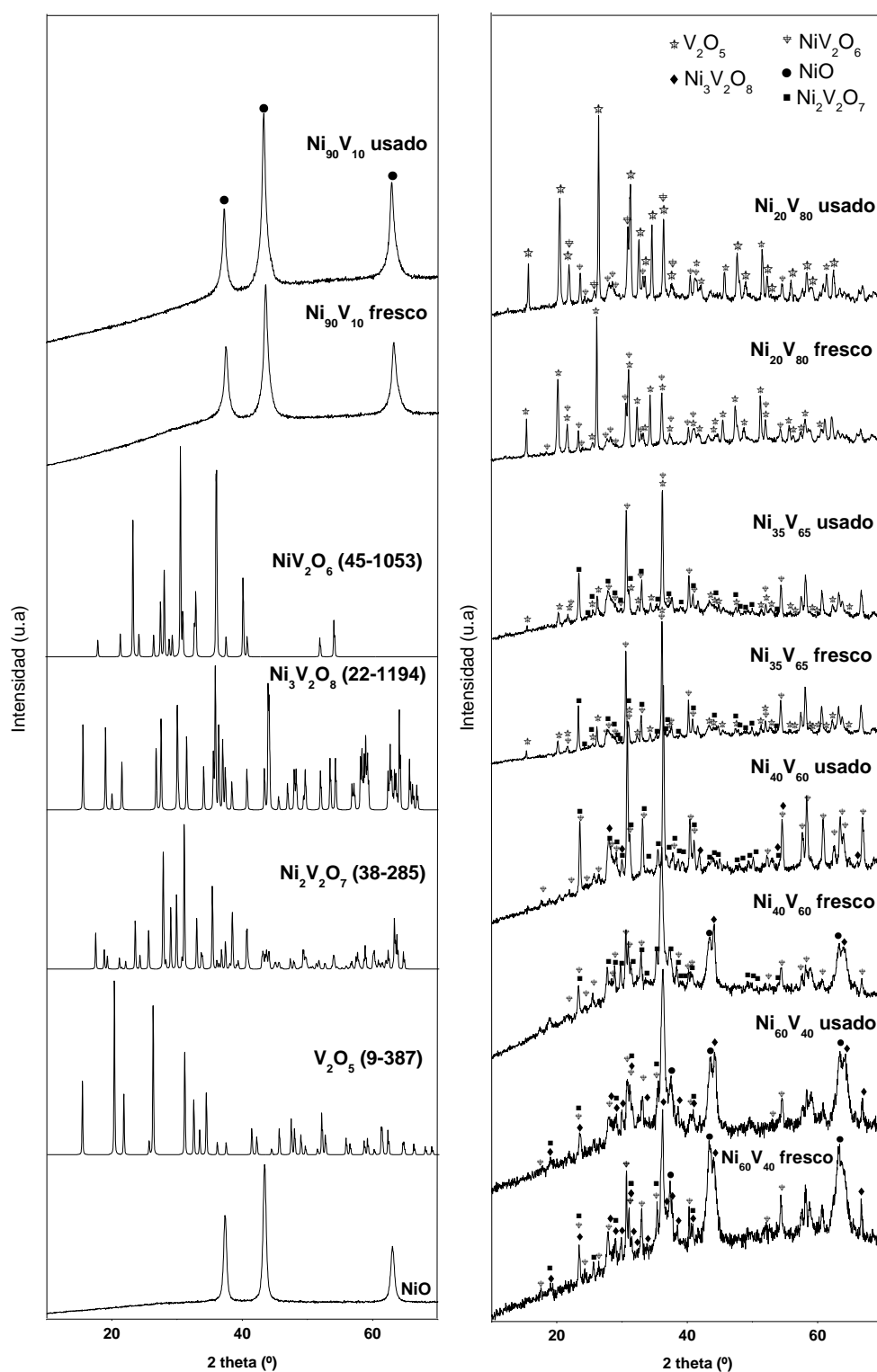


Figura 17. Difractogramas de rayos-X de los catalizadores frescos y usados de Ni-V-O.

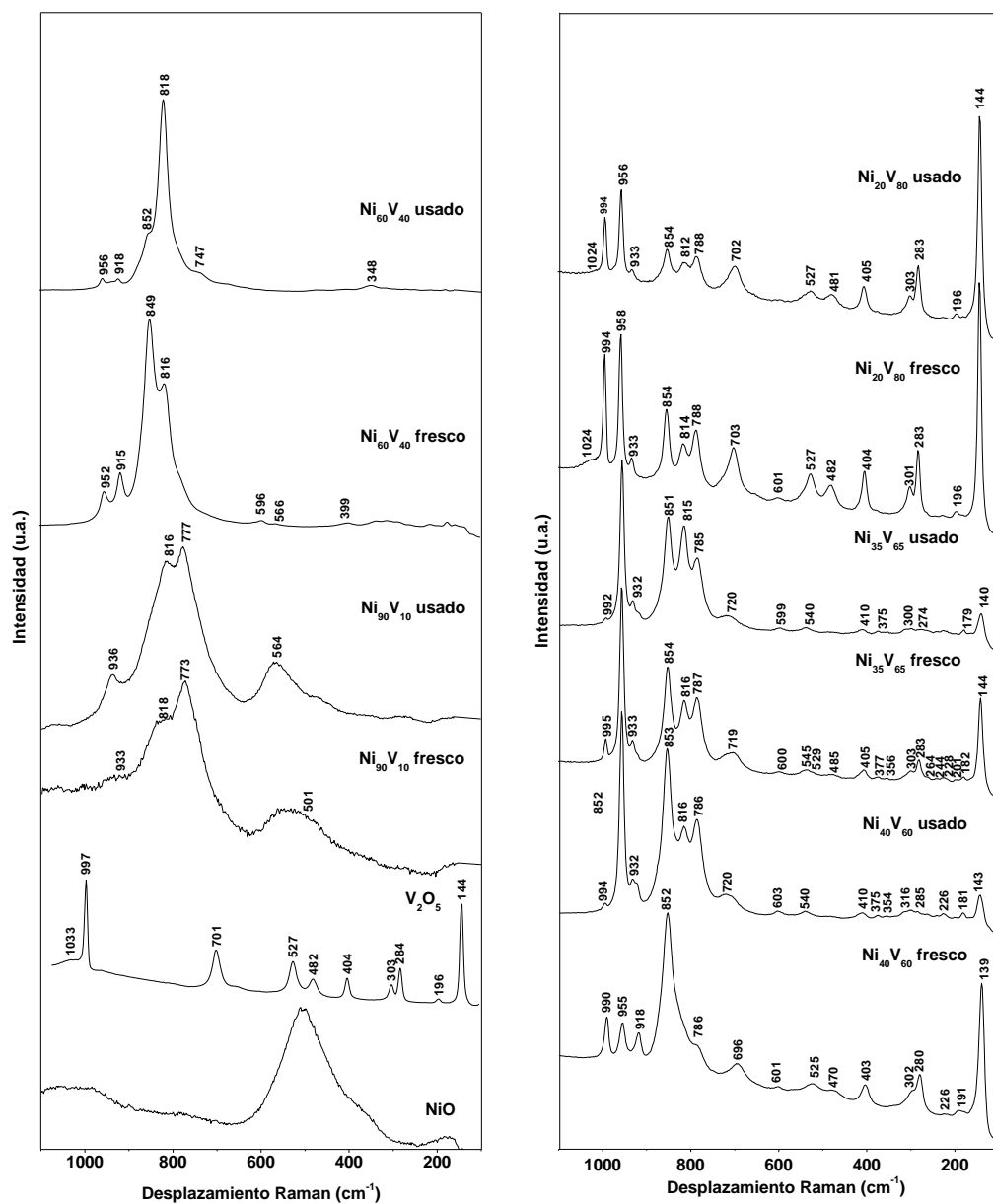


Figura 18. Espectros Raman *in situ* de los catalizadores deshidratados de Ni-V-O frescos y usados.

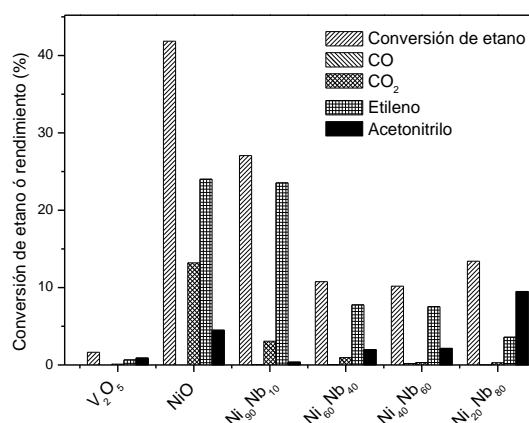


Figura 19. Conversión de etano y rendimientos a los diferentes productos en los catalizadores másicos de Ni-V-O. *Condiciones de la reacción:* Flujo total; 20 ml/min, composición de la alimentación (% volumen): C₂H₆/O₂/NH₃/He (9.8/25/8.6/56.6), 200 mg de catalizador y T= 450 °C.

Catalizadores másicos de Ni-Sb-O

Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores másicos de Ni-Sb-O.

Catalizador	Relación atómica Co/Ni	Composición (ICP) (% peso)		S _{BET} (m ² /g)	Parámetro de red NiO (DRX)(Å)*	Tamaño promedio de cristal NiO (nm)	Acidez (μmol NH ₃ / m ²)
		Ni	Sb				
Ni ₉₀ Sb ₁₀	0.111	62.7	17.0	102	4.1686	24.0	3.76
Ni ₆₀ Sb ₄₀	0.666	44.8	30.9	103	4.1564	52.8	4.06
Ni ₄₀ Sb ₆₀	1.500	29.8	48.3	25	4.1528	16.5	3.47
Ni ₃₅ Sb ₆₅	1.857	15.1	63.0	32	4.1588	26.3	1.32
Ni ₂₀ Sb ₈₀	4.000	14.2	58.9	13	-	-	1.88

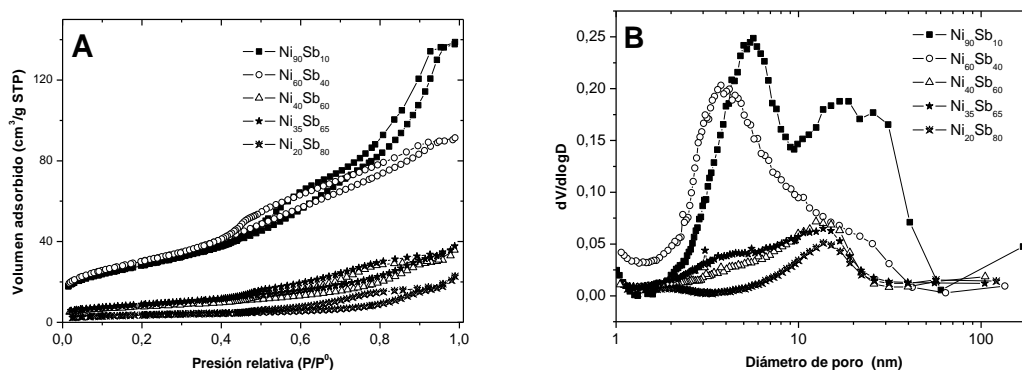


Figura 20. A) Isothermas de adsorción de nitrógeno a -196 °C, B) Distribución del diámetro de poro, en los catalizadores másicos de Ni-V-O.

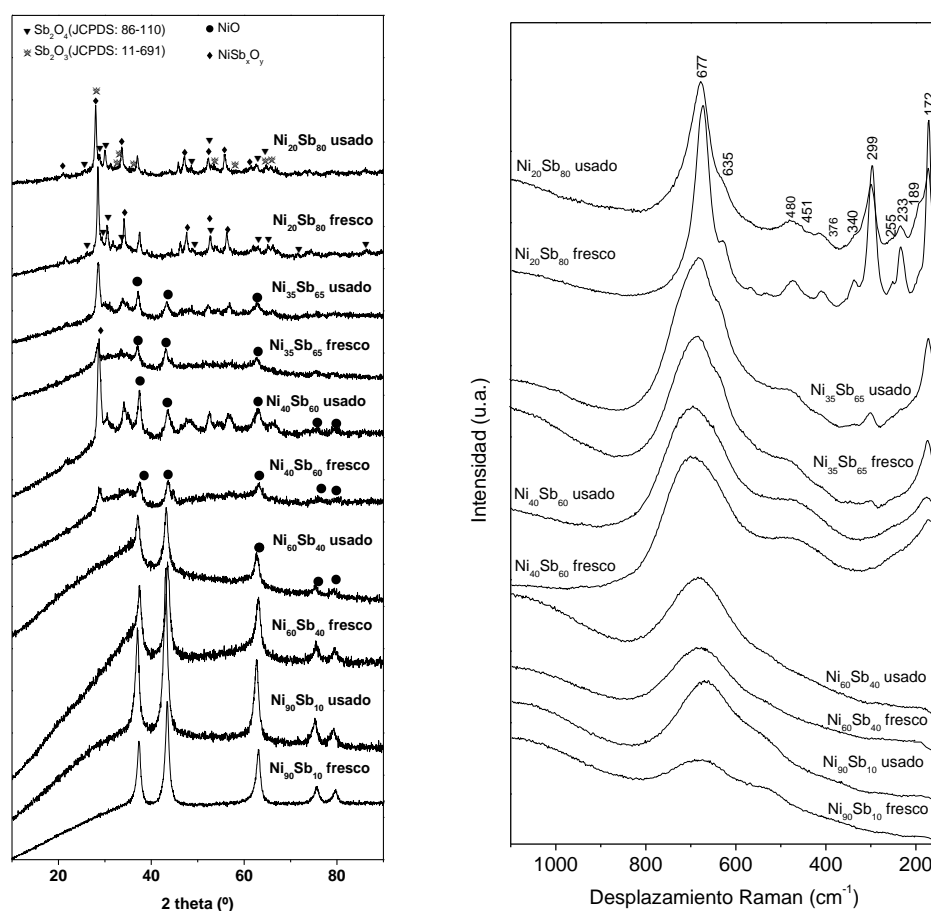


Figura 21. Difractogramas de Rayos X y espectros Raman *in situ* de los catalizadores de Ni-Sb-O frescos y usados.

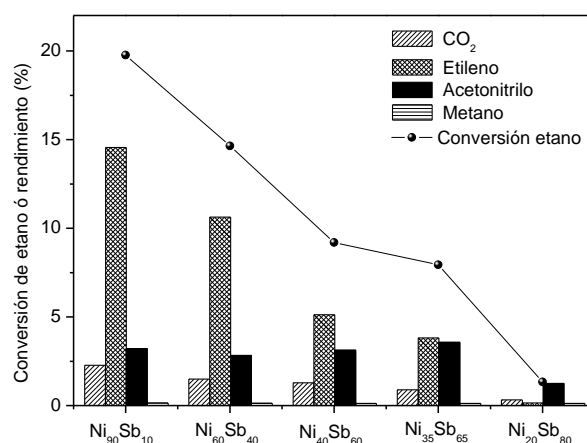


Figura 22. Conversión de etano y rendimientos a los diferentes productos en los catalizadores másicos de Ni-Sb-O. Condiciones de la reacción: Flujo total; 20 ml/min, composición de la alimentación (% volumen): C₂H₆/O₂/NH₃/He (9.8/25/8.6/56.6), 200 mg de catalizador y T= 450 °C.

Catalizadores soportados

Catalizadores de NiNb soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de NiNb soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Catalizador	Composición (ICP) (% peso)		S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)	Constante de red NiO (DRX)(\AA)*	Tamaño promedio de cristal NiO (nm)	Acidez total (μmol $\text{NH}_3 /$ m^2)
	Ni	Nb						
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	-	194	n/d	n/d	-	-	-
30Ni/Al	28.0	-	161	0.346	8.46	4.177	16.4	-
20Nb/Al	-	17.0	193	0.375	7.70	-	-	-
Ni ₉₀ Nb ₁₀ /Al	19.7	1.4	160	0.350	8.49	4.178	43.8	2.32
Ni ₆₀ Nb ₄₀ /Al	13.7	5.5	162	0.421	9.82	4.175	20.3	2.06
Ni ₄₀ Nb ₆₀ /Al	8.7	9.0	182	0.475	9.74	4.177	14.6	2.27
Ni ₃₅ Nb ₆₅ /Al	9.9	11.2	189	0.469	9.79	4.172	13.2	1.60
Ni ₂₀ Nb ₈₀ /Al	4.8	12.0	197	0.423	8.47	4.178	13.2	-

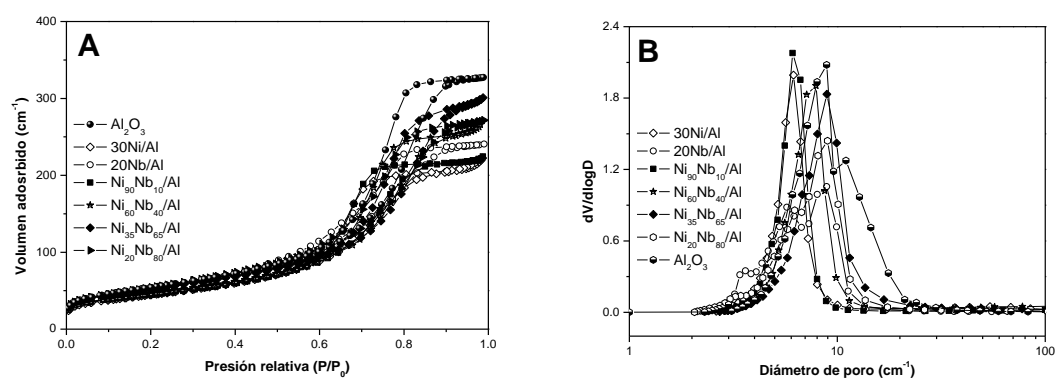


Figura 23. A) Isotermas de adsorción de N_2 a -196°C y B) Distribución del tamaño de poro con la isoterma de desorción, de los catalizadores de níquel-niobio soportados en alúmina.

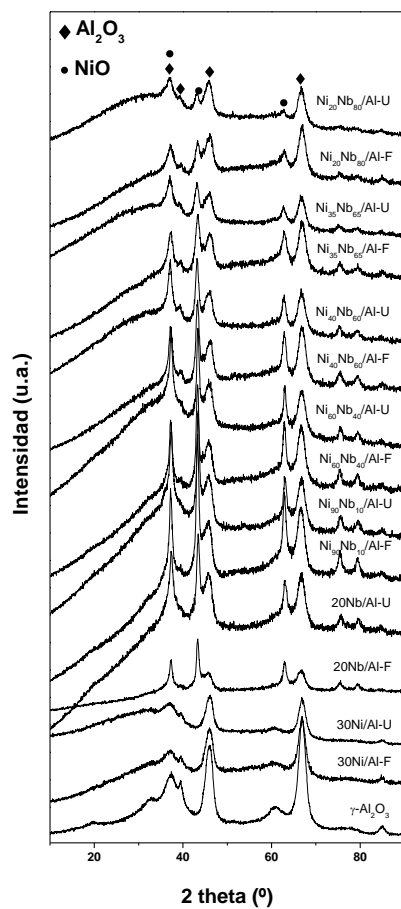


Figura 24. Difractogramas de los catalizadores frescos y usados de níquel-niobio soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

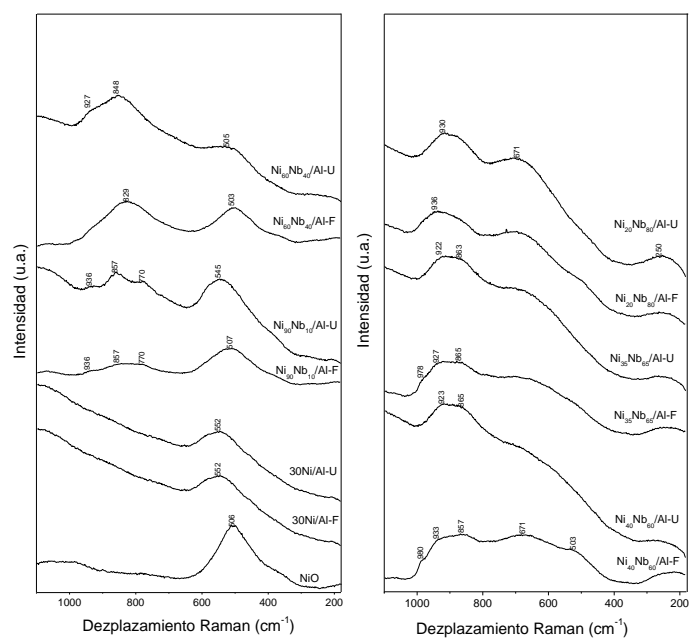


Figura 25. Espectros Raman de los catalizadores frescos y usados de níquel-niobio soportados en alúmina.

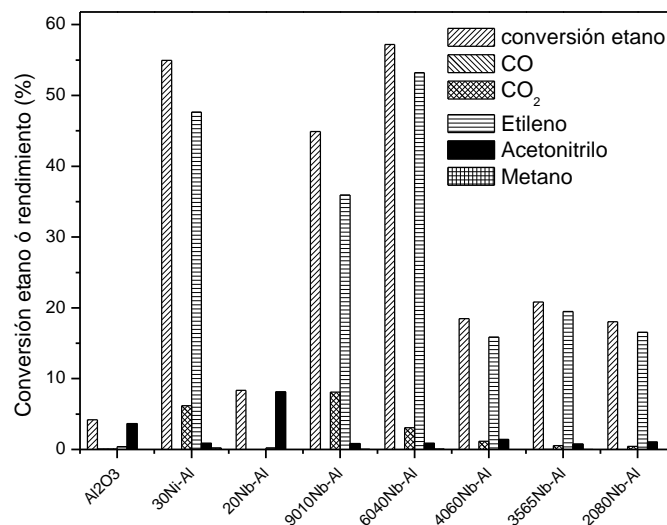


Figura 26. Conversión de etano y rendimientos a los diferentes productos en los catalizadores de níquel-niobio soportados en γ -Al₂O₃. *Condiciones de reacción:* 200 mg de catalizador; flujo total: 20 ml/min; composición de alimentación(% volumen): C₂H₆/O₂/NH₃/He (9.8/25/8.6/56.5); temperatura de reacción: 450°C.

Catalizadores de NiNb soportados en SiO₂

Tabla 8. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de NiNb soportados en SiO₂.

Catalizador	Composición (ICP) (% peso) Ni+Nb	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)	Constante de red NiO (DRX)(Å)*	Tamaño promedio de cristal NiO (nm)	Acidez (μmol NH ₃ / m ²)
NiO	100	20	0.122	21.0	4.177	47.8	1.91
SiO ₂	-	350	0.742	8.27	-	-	0.87
10NiNb/Si	8.2	232	1.215	26.8	4.172	12.0	0.88
20NiNb/Si	16.5	243	1.103	26.6	4.166	16.5	1.11
30NiNb/Si	22.2	238	1.054	26.8	4.177	13.2	1.11
40NiNb/Si	29.0	227	0.930	26.3	4.179	13.2	1.23

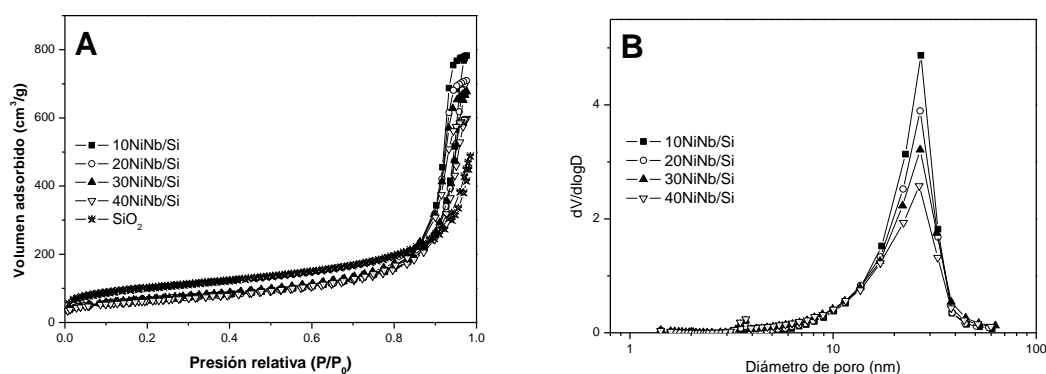


Figura 27. A) Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C y B) Distribución del tamaño de poro con la isoterma de desorción, de los catalizadores de níquel-niobio soportados en silica.

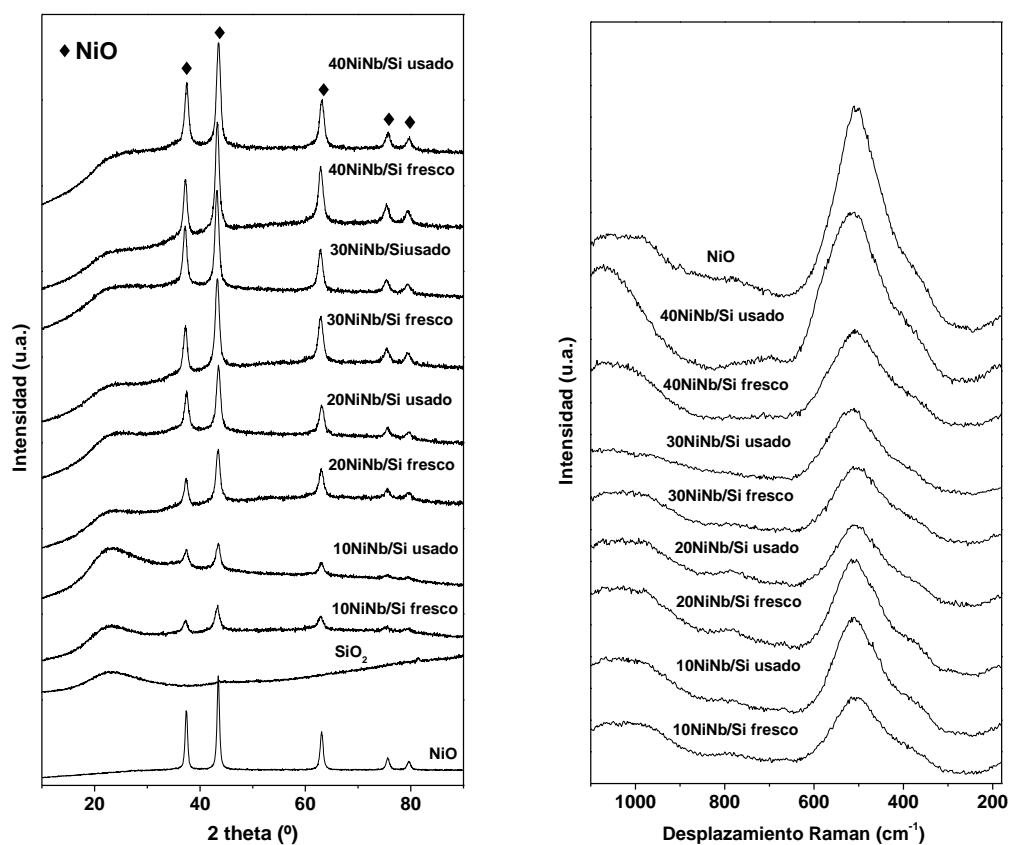


Figura 28. Difractogramas de rayos-X y espectros Raman *in situ* de los catalizadores frescos y usados de níquel-niobio soportados en silica.

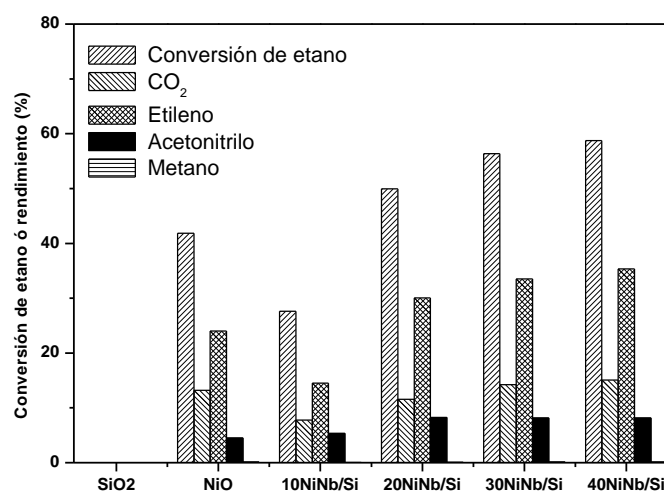


Figura 29. Conversión de etano y rendimientos a los diferentes productos en los catalizadores de níquel-niobio soportados en silica. *Condiciones de reacción:* 200 mg de catalizador; flujo total: 20 ml/min; composición de alimentación(% volumen): C₂H₆/O₂/NH₃/He (9.8/25/8.6/56.5); temperatura de reacción: 450°C.

Catalizadores soportados sintetizados por el método de impregnación

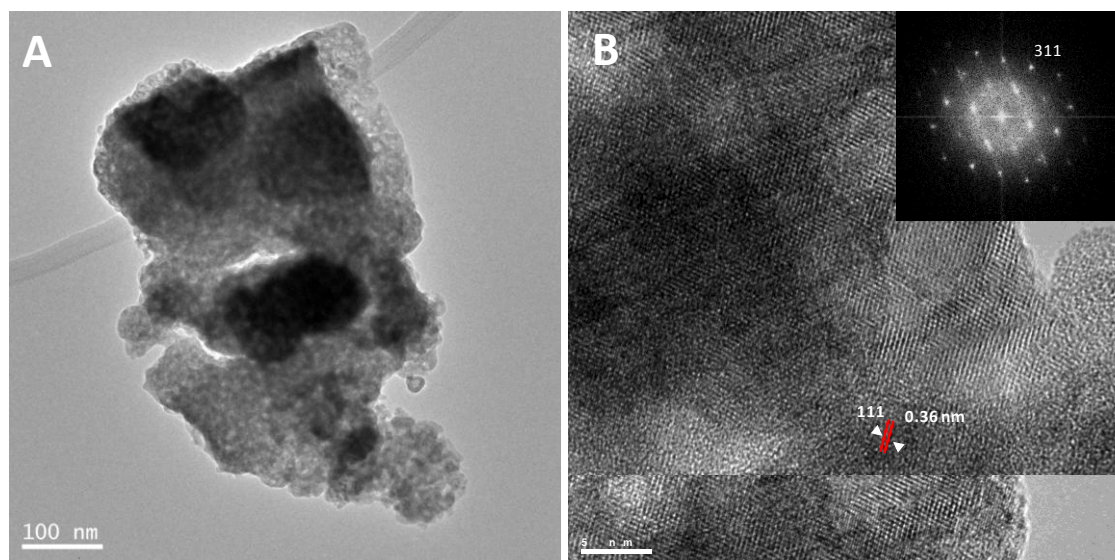


Figura 30. Micrografías A) TEM y B) HRTEM del catalizador 10Ni/NBO fresco.

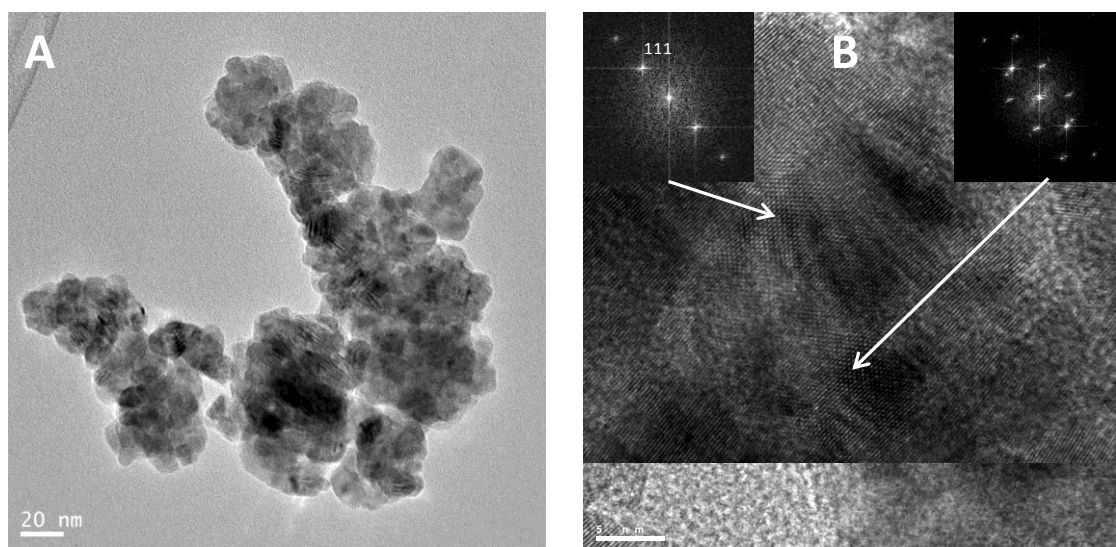


Figura 31. Micrografías A) TEM y B) HRTEM del catalizador 35Ni/NBO fresco.

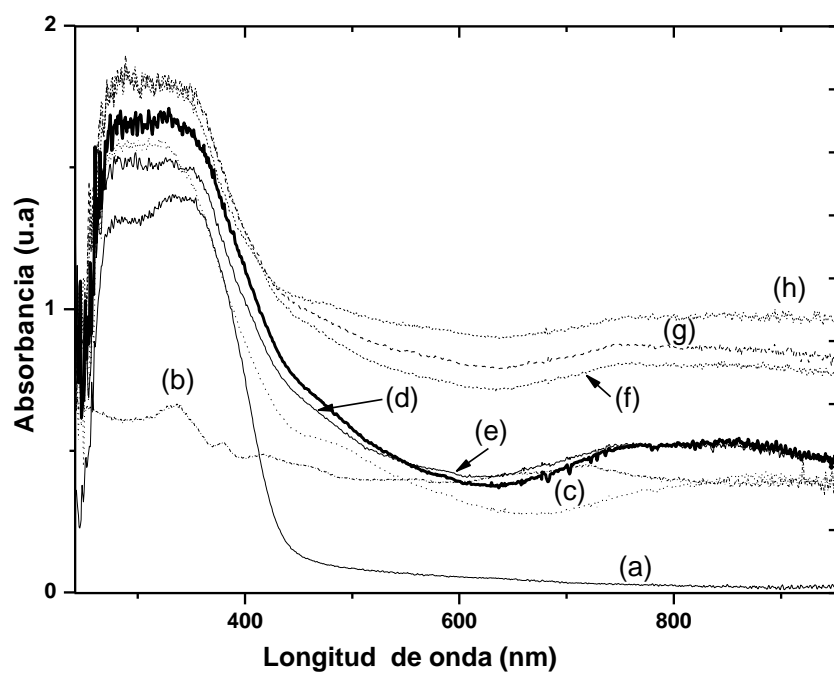


Figure 32. Espectros UV-Visible de las referencias y catalizadores de níquel soportados en acido niobico.(a) NBO, (b) NiO, (c) 10Ni/NBO, (d) 20Ni/NBO, (e) 25Ni/NBO, (f) 30Ni/NBO, (g) 35Ni/NBO y (h) 40Ni/NBO.

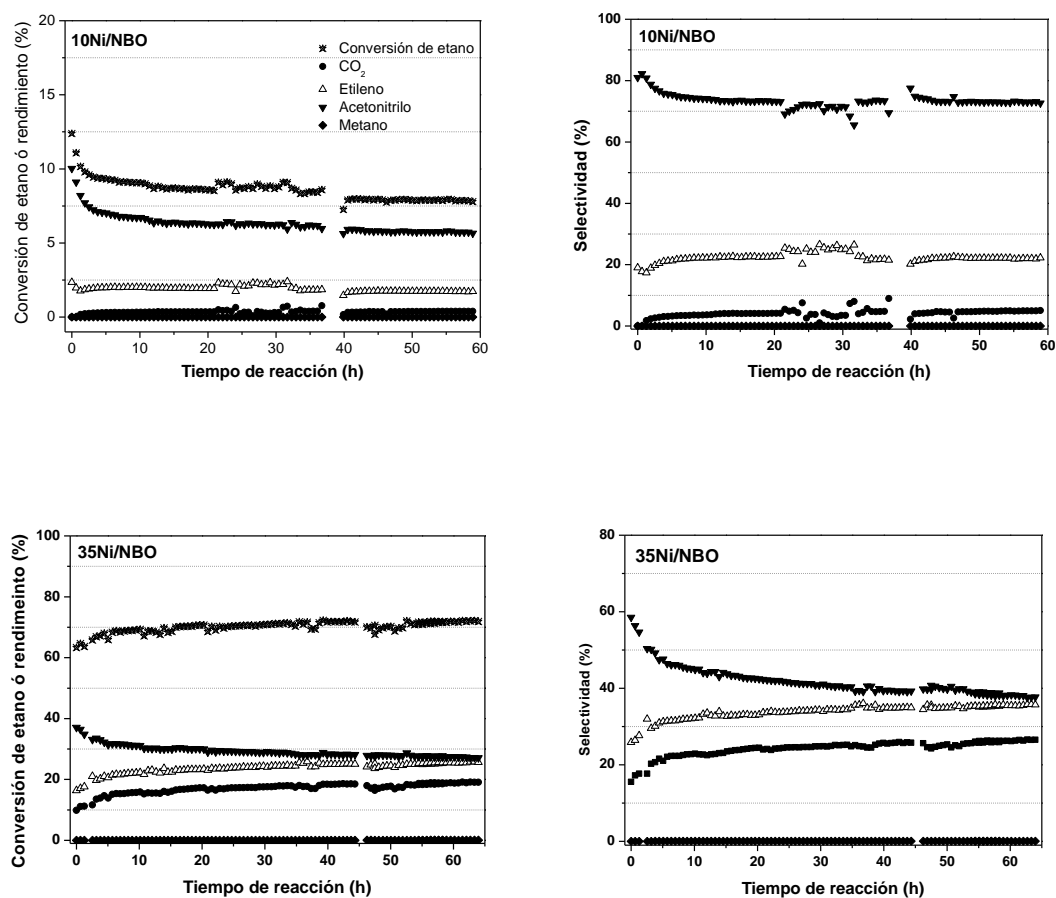


Figura 33. Conversión de etano y rendimiento a los diferentes productos vs tiempo de reacción en la reacción de amonoxidación de etano.

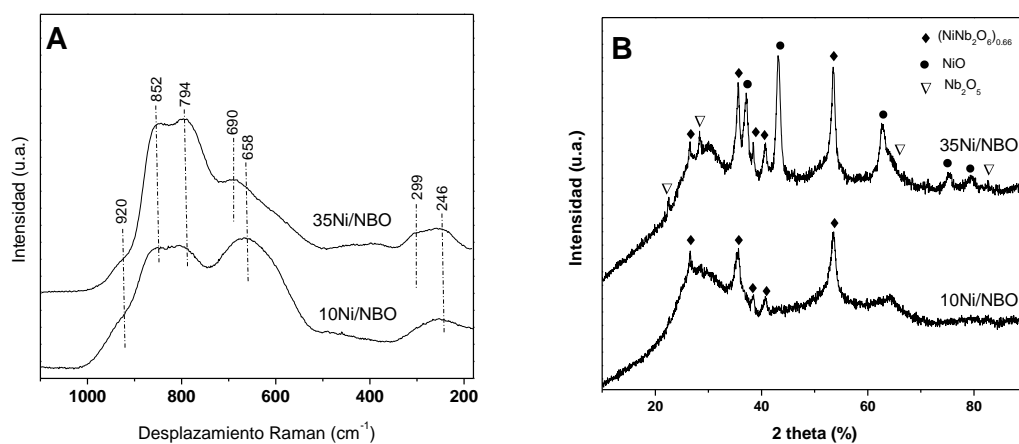


Figura 34. A) Espectros Raman y B) Difractogramas de Rayos-X de los catalizadores de níquel soportados en ácido niobico después de la reacción con el tiempo.

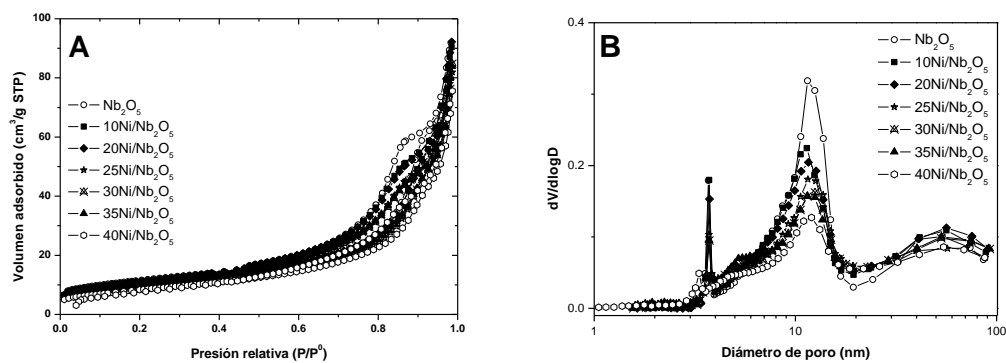


Figura 35. A) Isotermas de adsorción de N_2 a -196 °C y B) Distribución del tamaño de poro con la isoterma de desorción, de los catalizadores de Ni soportados en niobia.

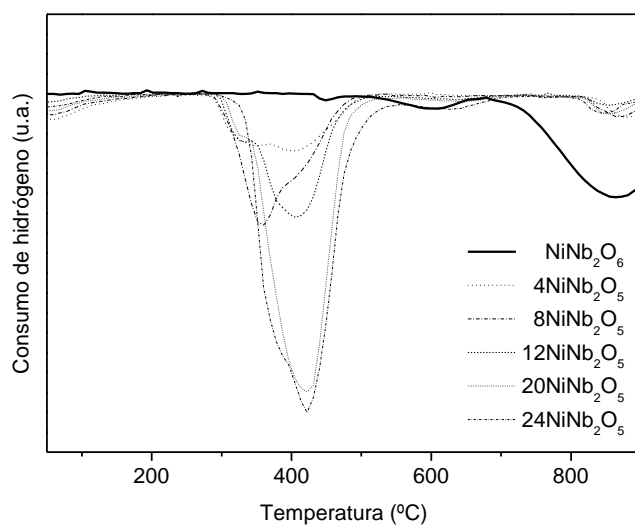


Figura 36. Perfiles TPR de las muestras de níquel soportados en niobia.

Catalizadores soportados sintetizados por el método de nanodispersión en seco

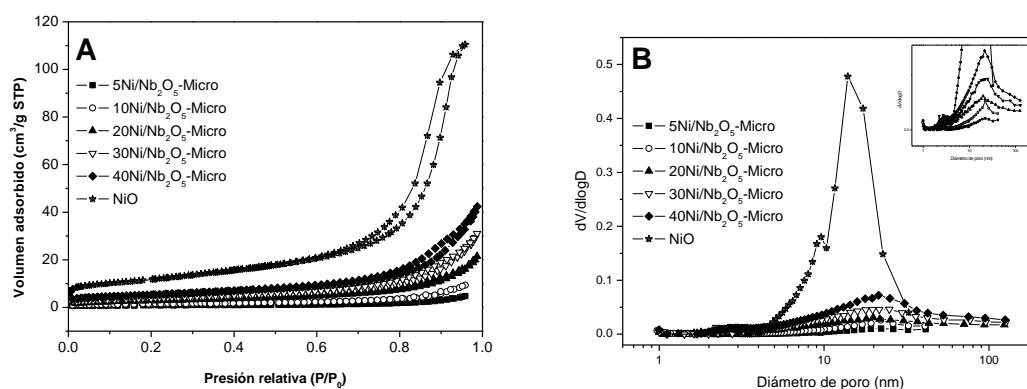


Figura 37. A) Isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C y B) Distribución del tamaño de poro, de los catalizadores de Ni soportados en niobio comercial a temperatura ambiente (RT).

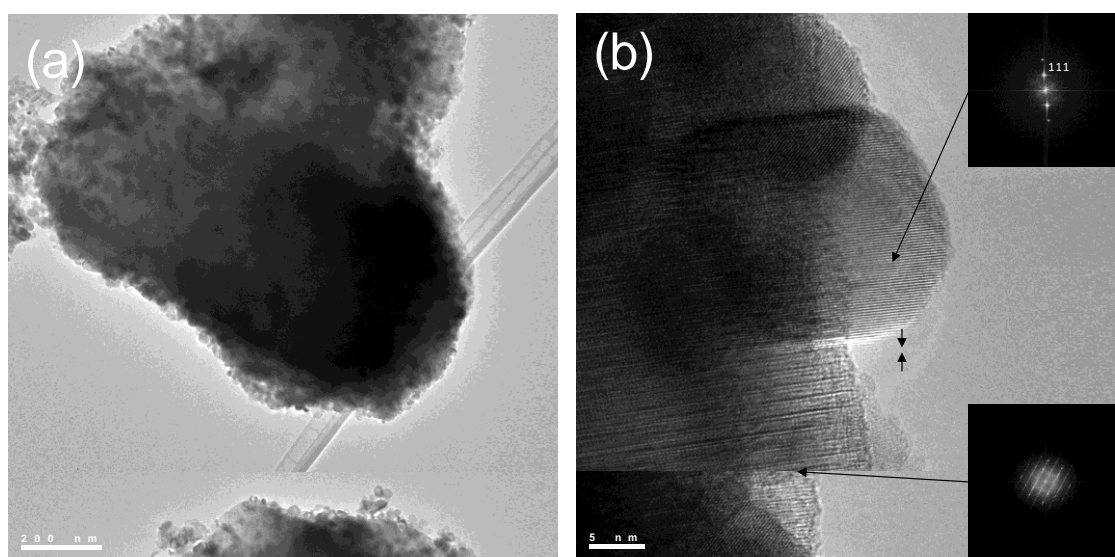


Figura 38. Micrografía (a) TEM y (b) HRTEM con patrones SAD insertados, del catalizador 10Ni/Nb₂O₅-Micro usado.

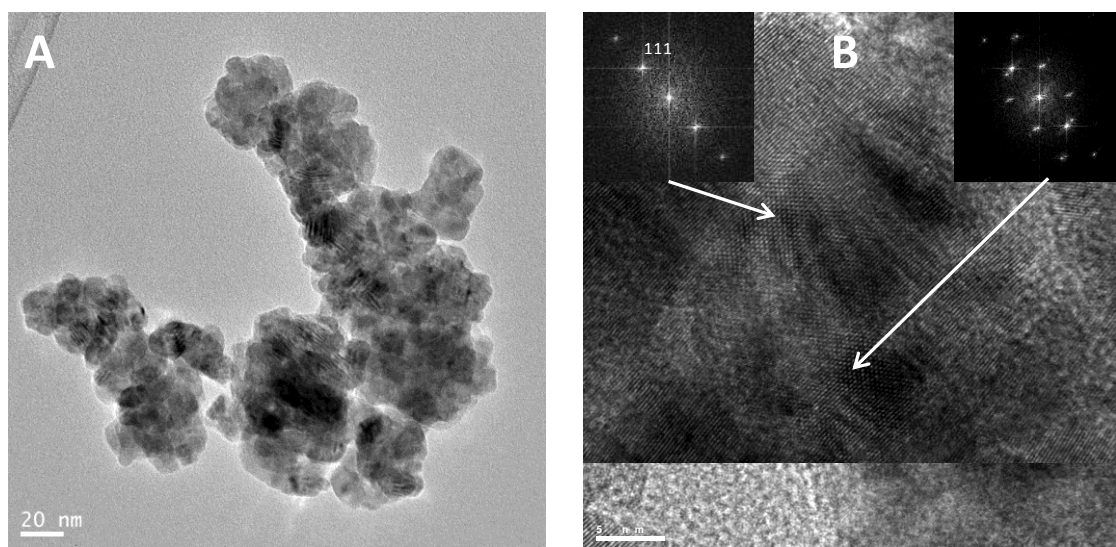


Figura 39. Micrografía (a) TEM y (b) HRTEM con patrones SAD insertados, del catalizador 20Ni/Nb₂O₅-Nano usado.

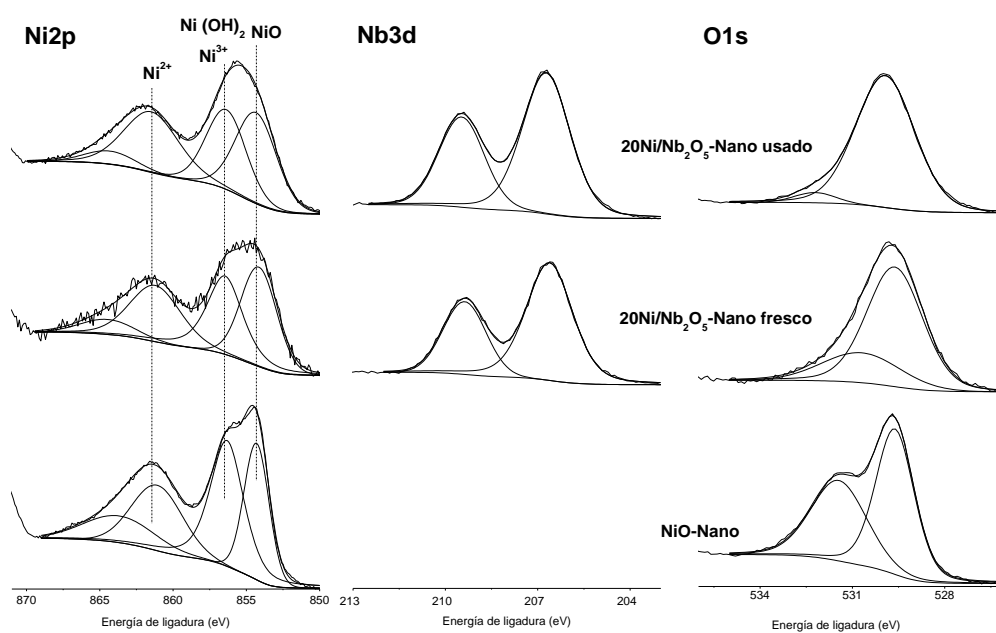


Figura 40. Espectros XPS del óxido de níquel puro y catalizador 20Ni/Nb₂O₅-Nano fresco y usado.

Tabla 41. Energías XPS de los catalizadores de níquel soportados en Nb₂O₅-Nano

Catalizador	Energía de ligadura (eV) (XPS)			
	Ni 2p _{3/2} BE (eV)	E.O.	Nb3d _{5/2} BE (eV)	O1s BE (eV)
NiO-Nano	856,3 (50,5%)	+3	-	530.3(56,3%)
	854,3 (49,5%)	+2	-	529.1(43,7%)
20Ni/Nb ₂ O ₅ -Nano fresco	856,1 (38,9%)	+3	206,6	530,6 (24,3%)
	853,9 (61,1%)	+2		529,6 (75,7%)
20Ni/Nb ₂ O ₅ -Nano usado	856,0 (34,6 %)	+3	206,7	531,2(4,8%)
	854,1(65,4 %)	+2	209,4	529,9(95,2%)

Entre paréntesis se muestra el porcentaje de cada una de las especies presentes en la muestra.

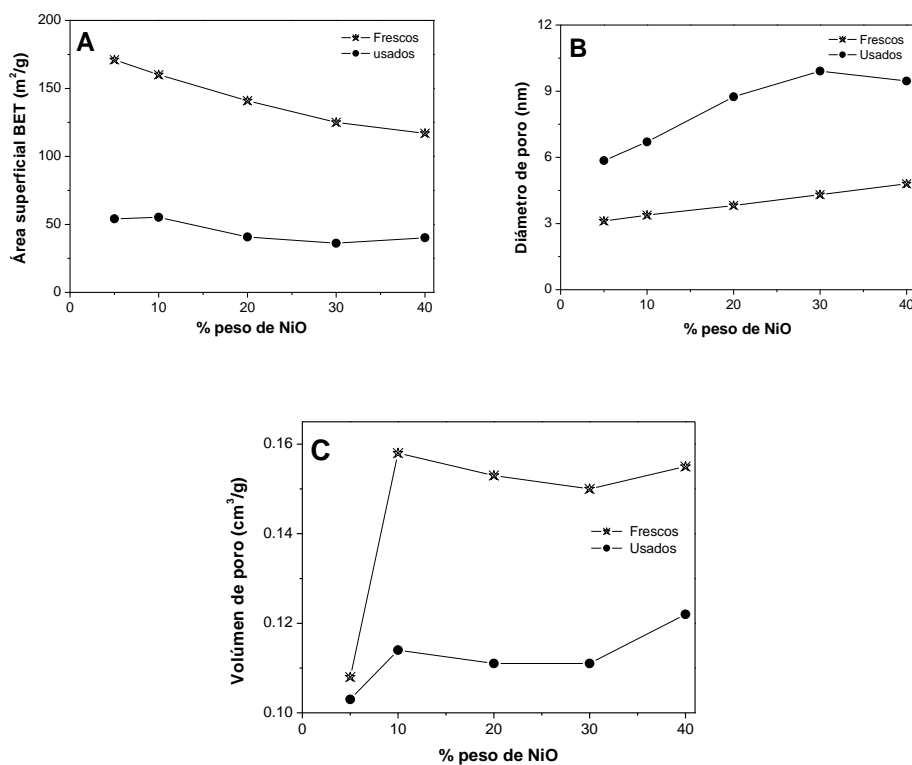


Figura 41. A) Área superficial (BET), B) diámetro de poro y C) volumen de poro de los catalizadores frescos y usados con diferentes contenidos de níquel.

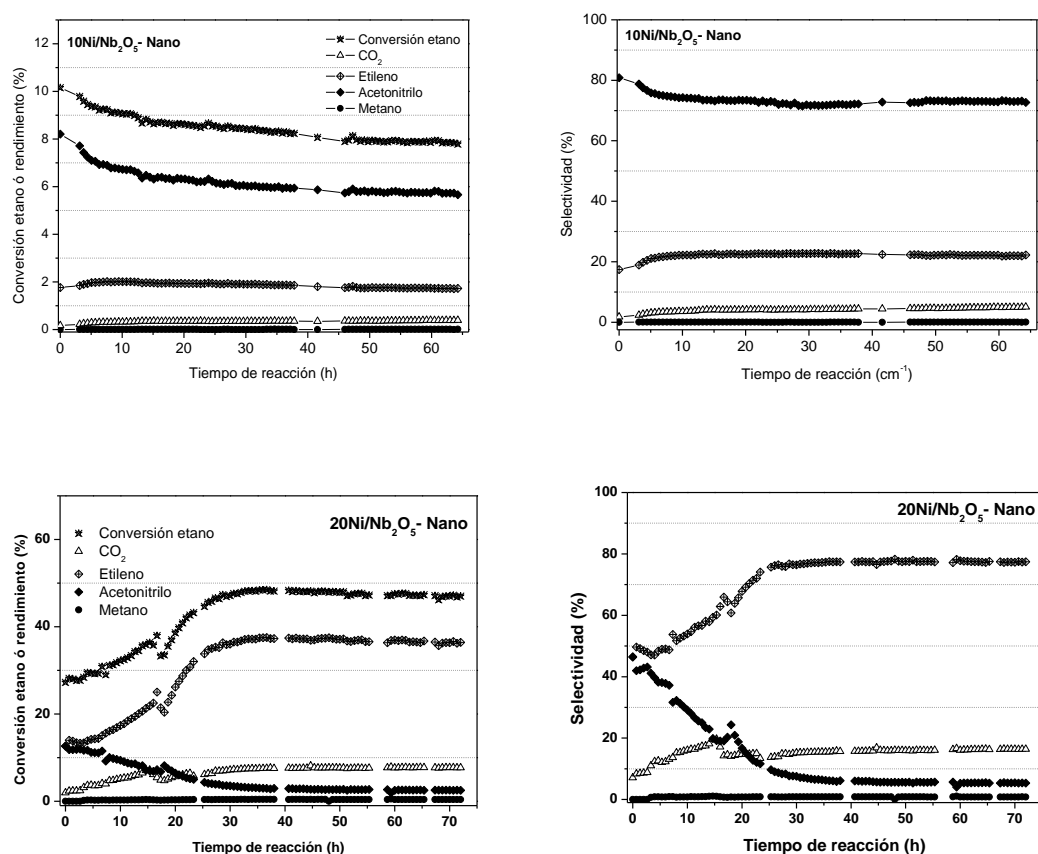


Figura 42. Tiempo de reacción vs. Conversión de etano, rendimiento y selectividad a los diferentes productos, en los catalizadores 10Ni/Nb₂O₅-Nano y 20Ni/Nb₂O₅-Nano. *Condiciones de la reacción:* Flujo total; 20 ml/min, composición de la alimentación (% volumen): C₂H₆/O₂/NH₃/He (9.8/25/8.6/56.6), 200 mg de catalizador y T= 450 °C.

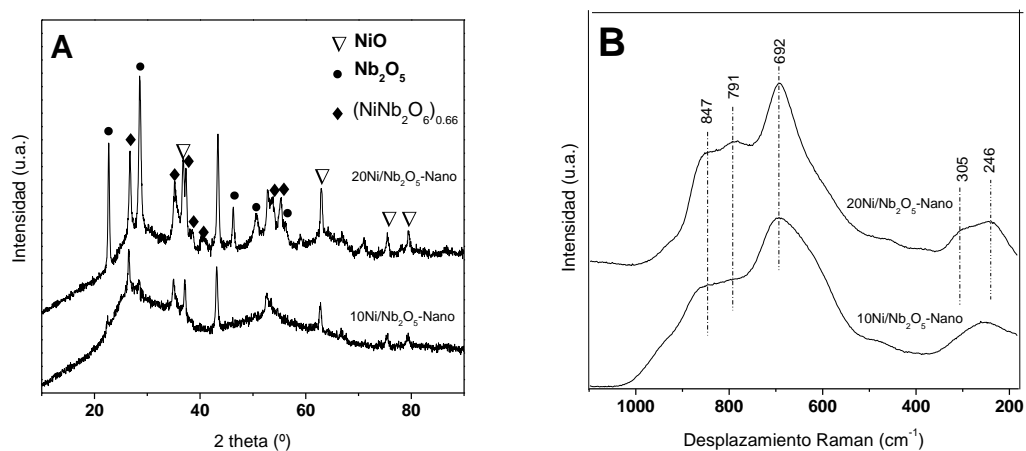


Figura 43. A) Difracción de Rayos-X, B) Espectros Raman de los catalizadores 10Ni/Nb₂O₅-Nano y 20Ni/Nb₂O₅-Nano usados en las reacciones con el tiempo.

Estudios *in situ* en los catalizadores de niobio soportados en NBO sintetizados por el método de nanodispersión en seco

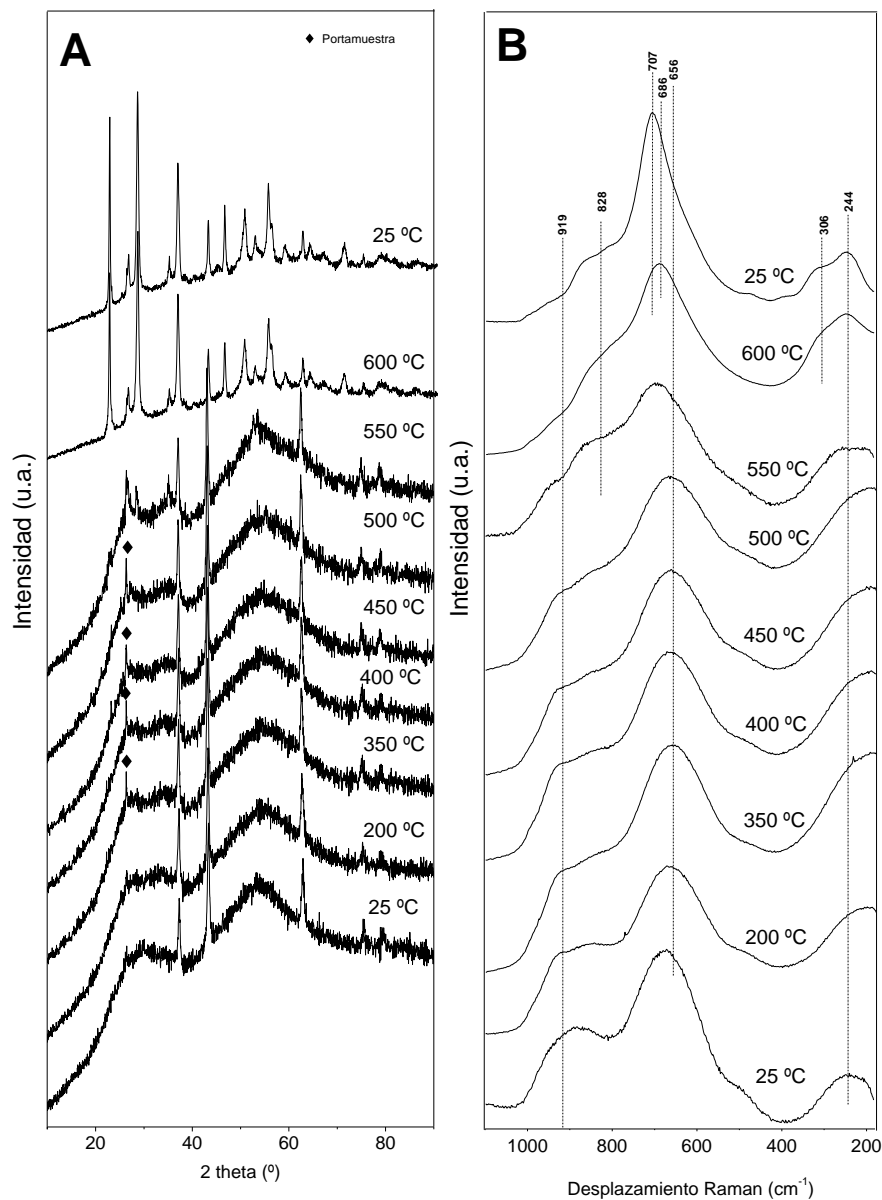


Figura 44. A) Difractogramas de Rayos-X en celda de reacción con flujo de aire, B) Espectros Raman *in situ* en celda Linkam del catalizador 10Ni/Nb₂O₅-Nano.

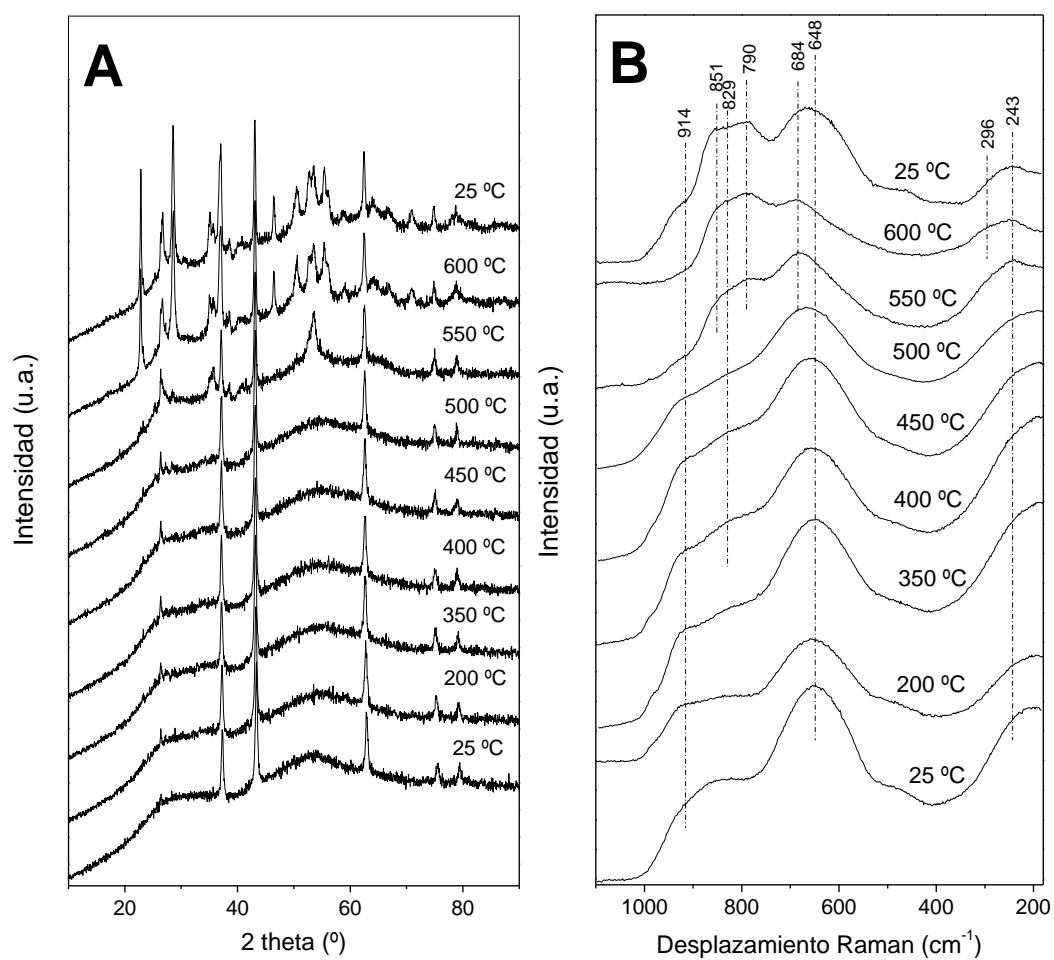


Figura 45. A) Difractogramas de Rayos-X en celda de reacción con flujo de aire, B) Espectros Raman *in situ* en celda Linkam del catalizador 20Ni/Nb₂O₅-Nano.

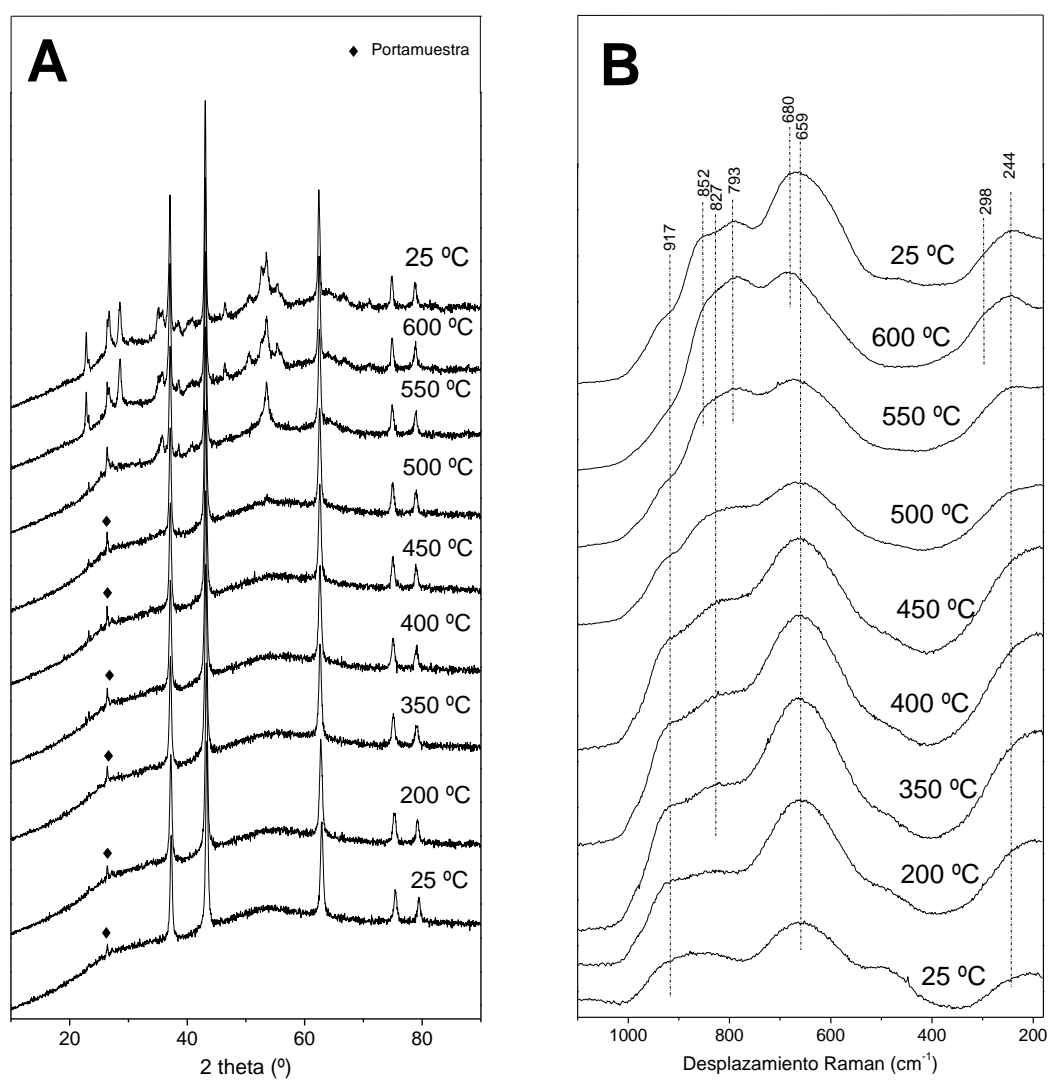


Figura 46. Figura... A) Difractogramas de Rayos-X en celda de reacción con flujo de aire, B) Espectros Raman *in situ* en celda Linkam con flujo de aire del catalizador 30Ni/Nb₂O₅-Nano.

Espectros Raman GC-Operando

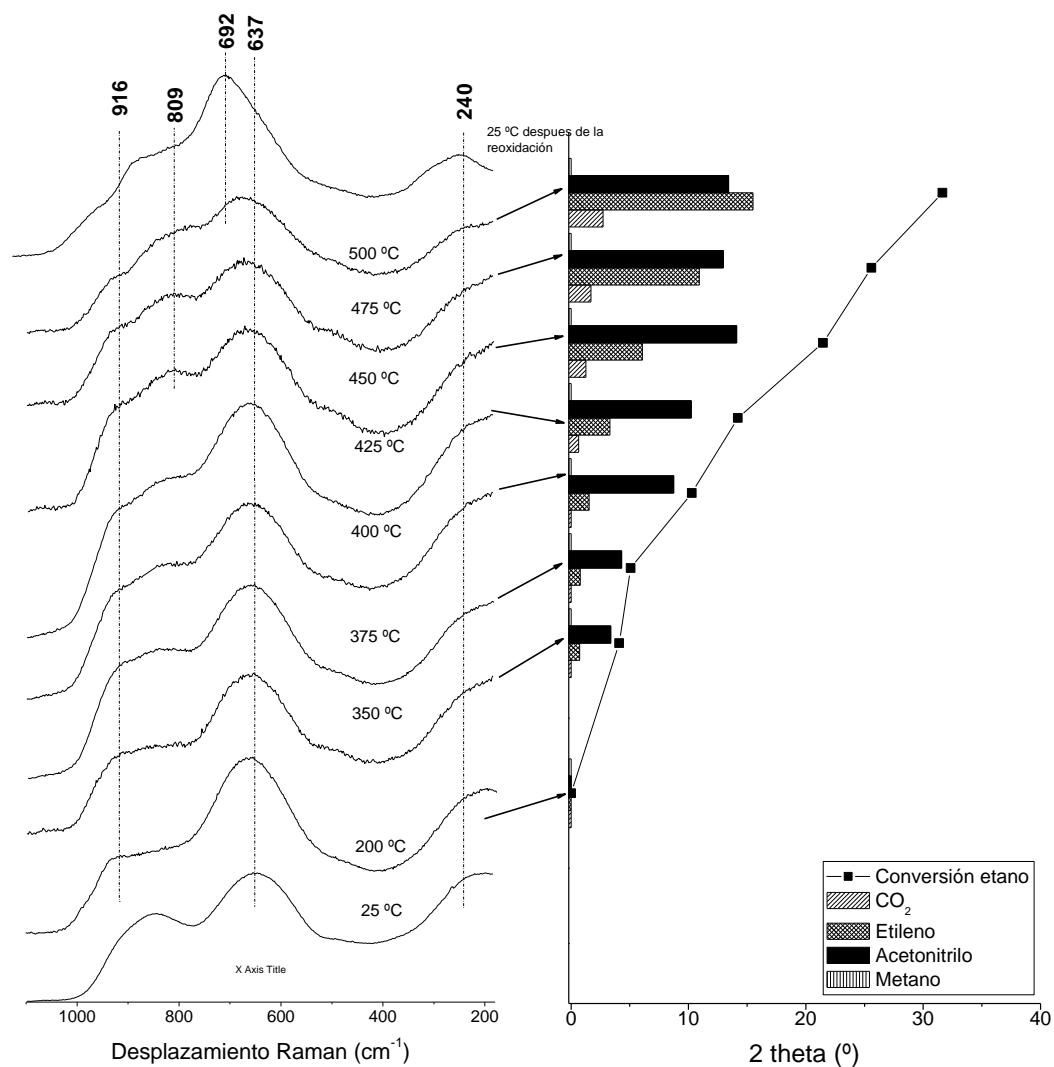


Figura 47. Raman GC-Operando del catalizador 5Ni/Nb₂O₅-Nano en la amonoxidación de etano a acetonitrilo. Condiciones de la reacción: Flujo total; 20 ml/min, composición de la alimentación (% volumen): C₂H₆/O₂/NH₃/He (9.8/25/8.6/56.6), 200 mg de catalizador.

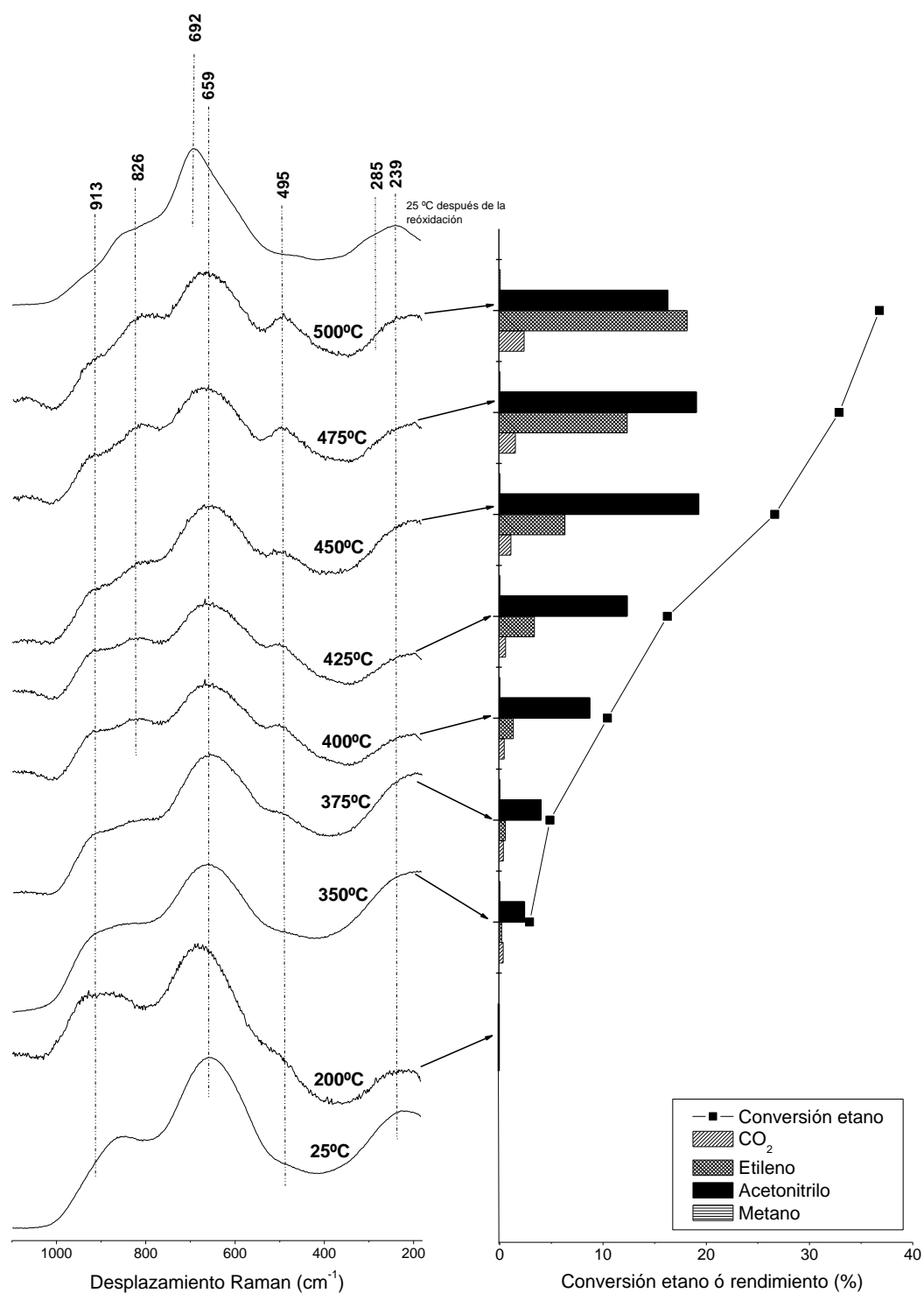


Figura 48. Raman GC-Operando del catalizador 10Ni/Nb₂O₅-Nano en la amonoxidación de etano a acetonitrilo. *Condiciones de la reacción:* Flujo total; 20 ml/min, composición de la alimentación (% volumen): C₂H₆/O₂/NH₃/He (9.8/25/8.6/56.6), 200 mg de catalizador.

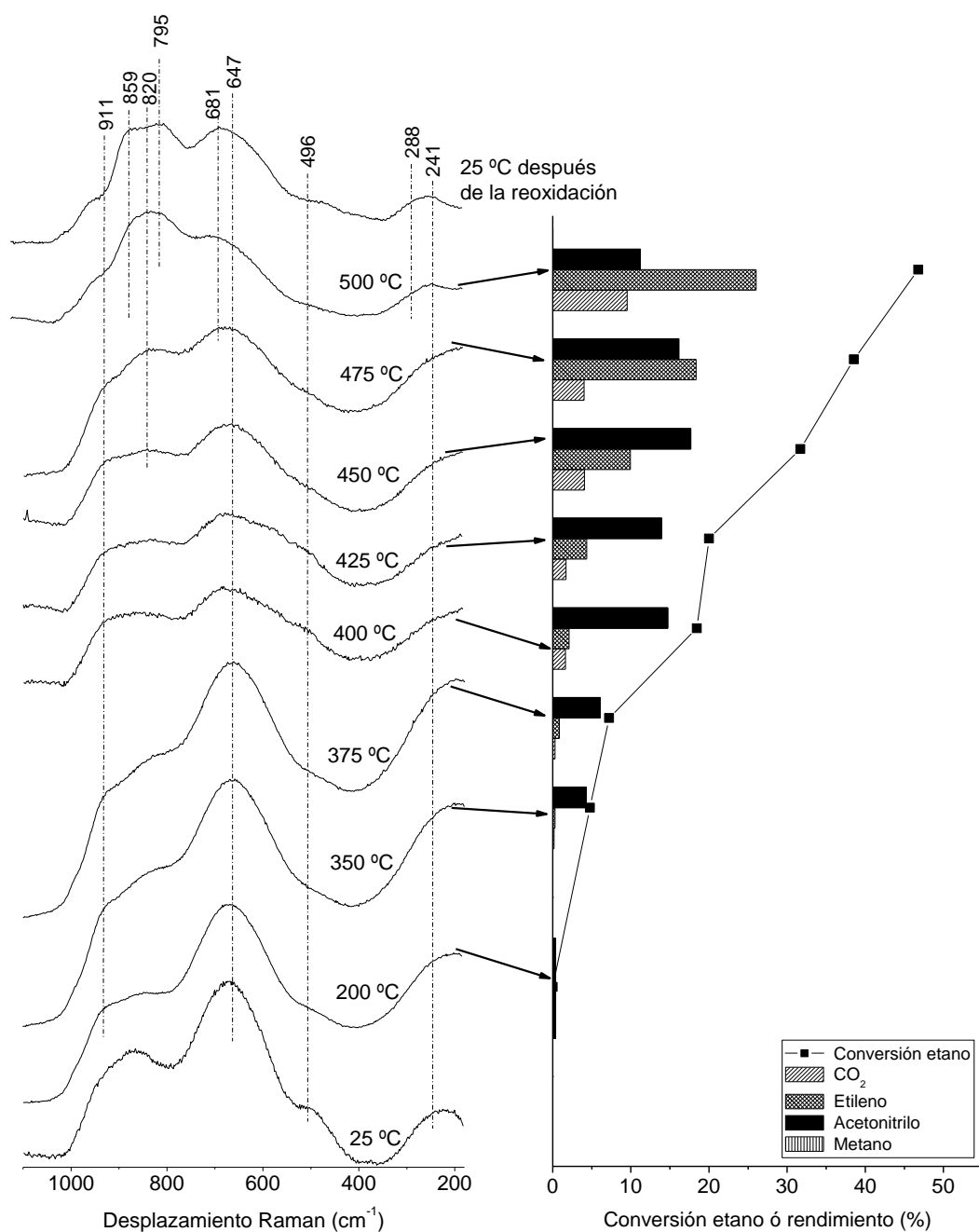


Figura 49. Raman GC-Operando del catalizador 20Ni/Nb₂O₅-Nano en la amonoxidación de etano a acetonitrilo. *Condiciones de la reacción:* Flujo total; 20 ml/min, composición de la alimentación (% volumen): C₂H₆/O₂/NH₃/He (9.8/25/8.6/56.6), 200 mg de catalizador.

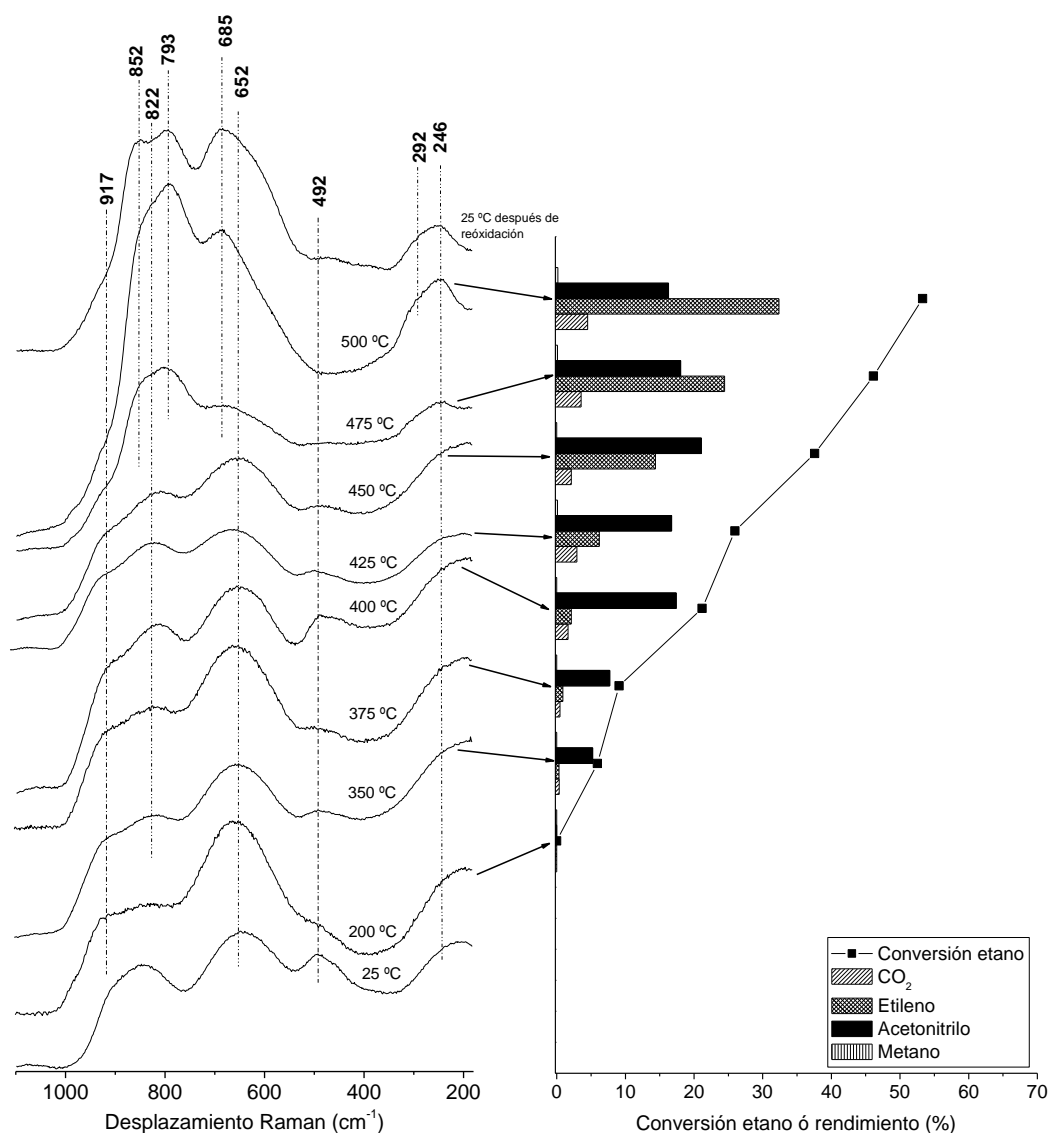


Figura 50. Raman GC-Operando del catalizador $30\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Nano}$ en la amonoxidación de etano a acetonitrilo. *Condiciones de la reacción:* Flujo total; 20 ml/min, composición de la alimentación (% volumen): $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{NH}_3/\text{He}$ (9.8/25/8.6/56.6), 200 mg de catalizador.

Amonoxidación de propano

Catalizadores de Ni-Nb-O

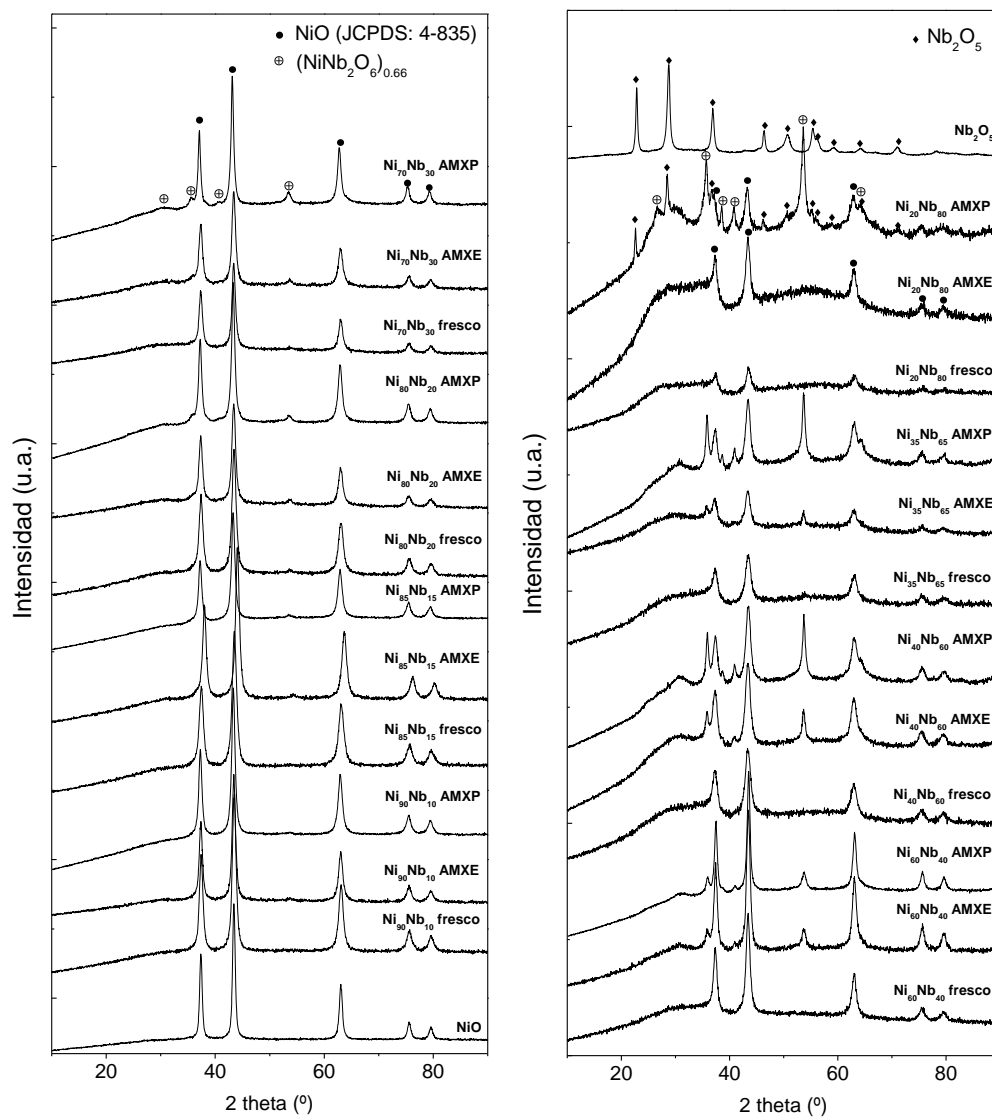


Figura 51. Difractogramas de los catalizadores másicos frescos y usados de Ni-Nb-O en la amonoxidación de etano (AMXE) y amonoxidación de propano (AMXP).

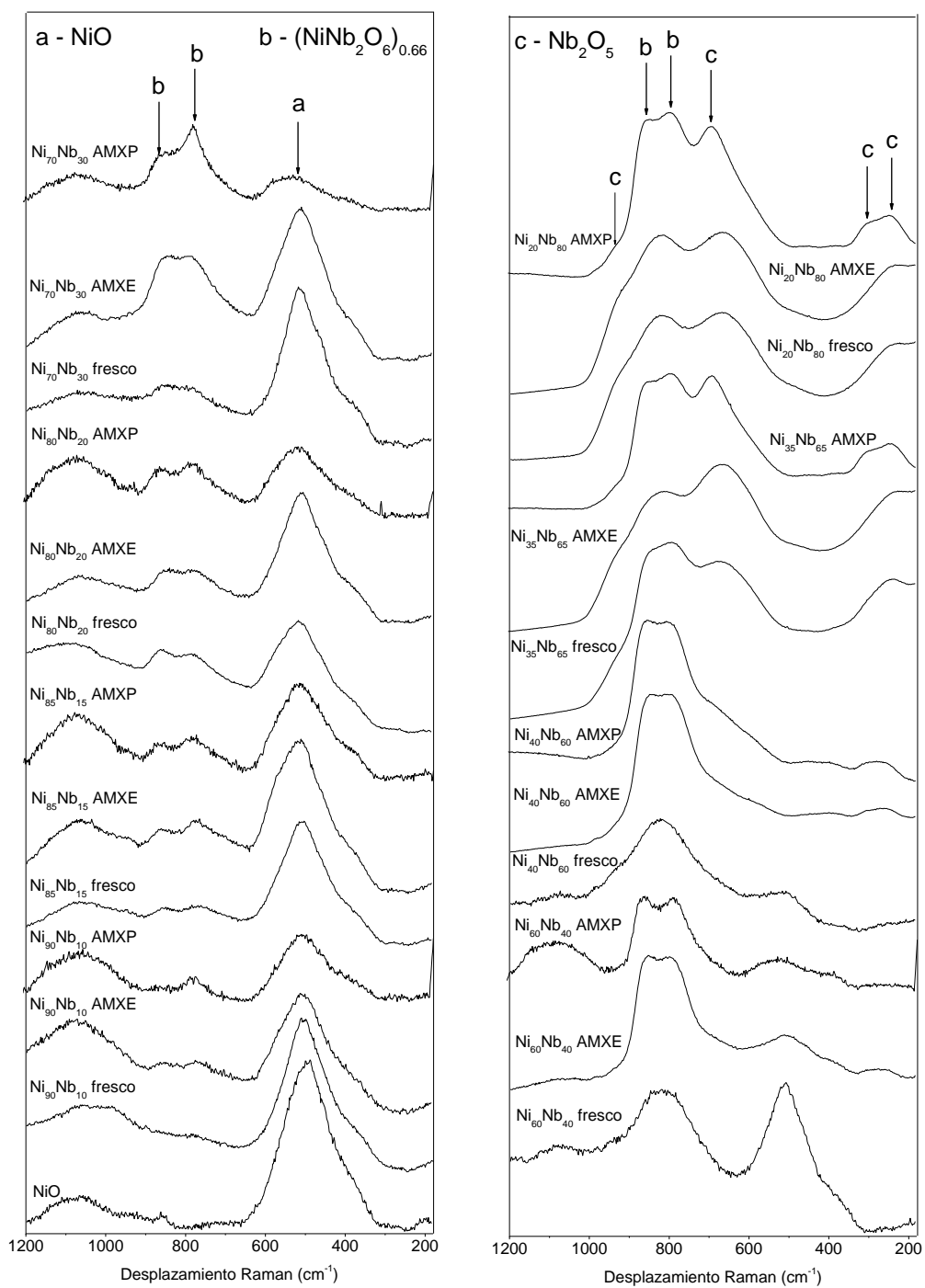


Figura 52. Espectros Raman de los catalizadores frescos y usados (AMXE y AMXP) deshidratados de Ni-Nb-O.

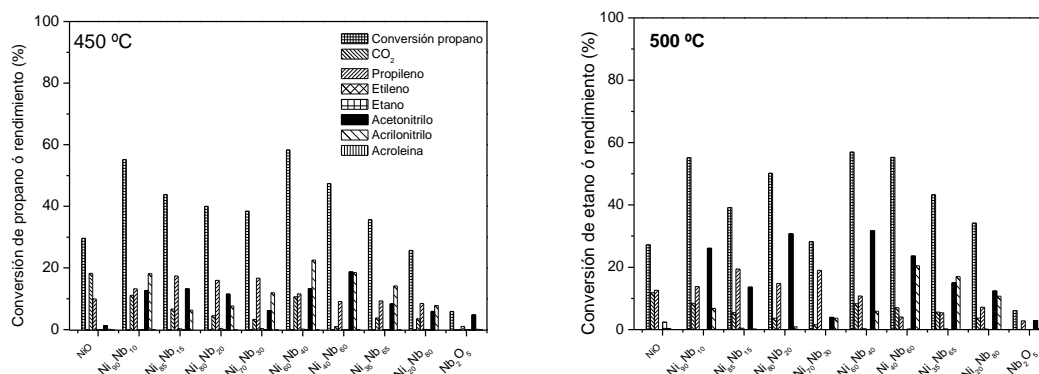


Figura 53. Conversión de propano y rendimiento a los diferentes productos de los catalizadores de Ni-Nb-O. *Condiciones de la reacción:* Flujo total; 20 ml/min, composición de la alimentación (% volumen): $C_3H_8/O_2/NH_3/He$ (9.8/25/8.6/56.6), 200 mg de catalizador, $T = 450$ y 500 °C.

Catalizadores de Ni-Sb-O

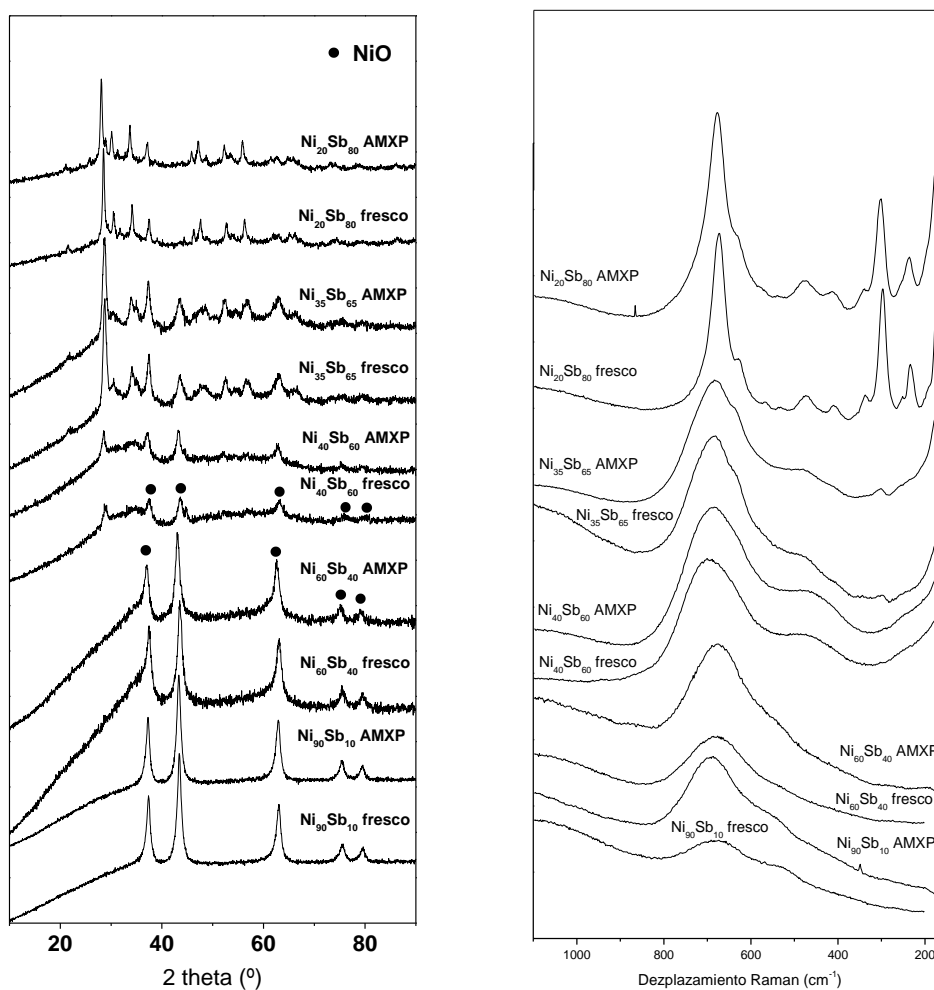


Figura 54. Difractogramas de Rayos-X y espectros Raman de los catalizadores másicos frescos y usados de Ni-Sb-O en la amonoxidación de propano (AMXP).

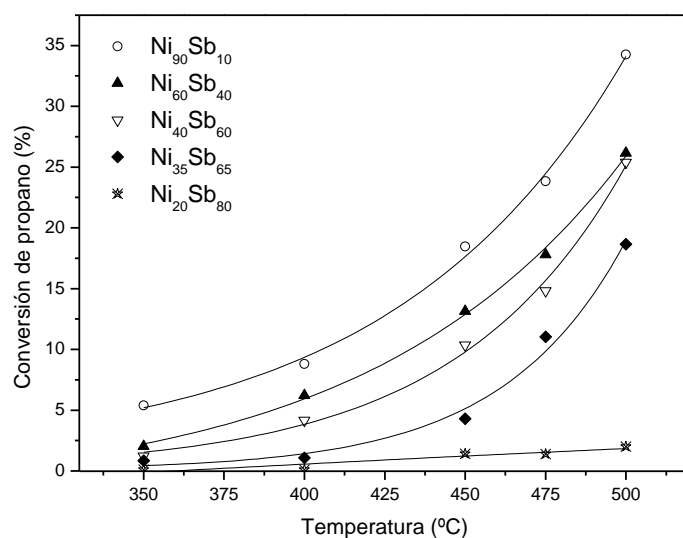


Figura 55. Conversión de propano en función de la temperatura en los catalizadores de Ni-Sb-O.

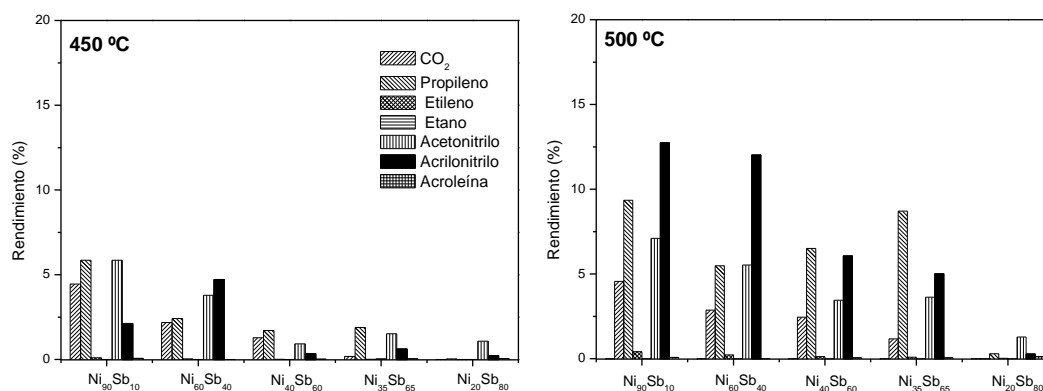


Figura 56. Conversión de propano y rendimiento a los diferentes productos de los catalizadores de Ni-Sb-O. Condiciones de la reacción: Flujo total; 20 ml/min, composición de la alimentación (% volumen): C₃H₈/O₂/NH₃/He (9.8/25/8.6/56.6), 200 mg de catalizador, T=450 y 500 °C.

Catalizadores de Ni-V-O

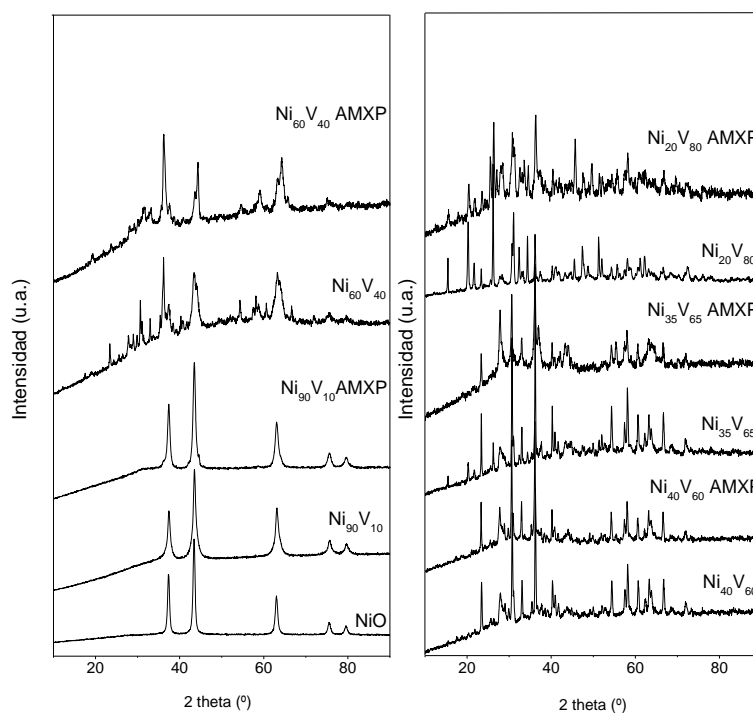


Figura 57. Difractogramas de los catalizadores másicos frescos y usados de Ni-V-O en la amonoxidación de propano (AMXP).

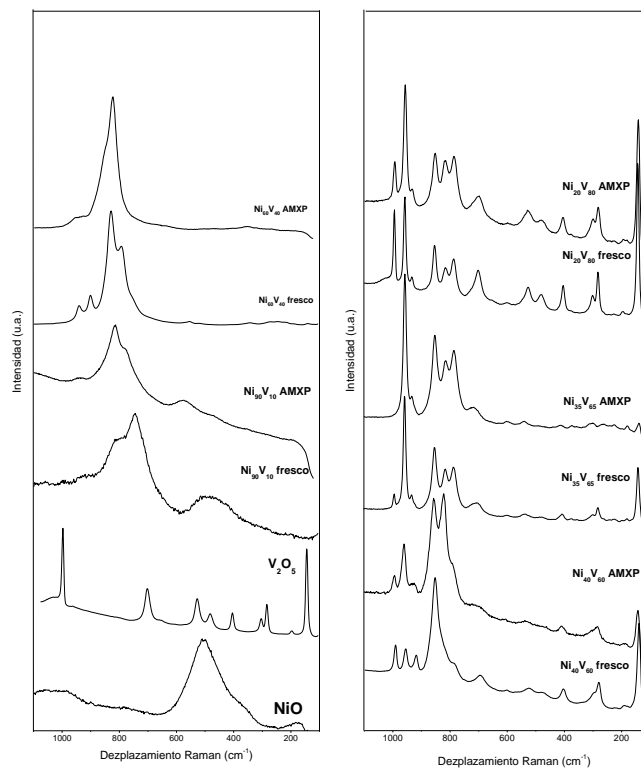


Figura 58. Espectros Raman de los catalizadores frescos y usados (AMXP) deshidratados de Ni-V-O.

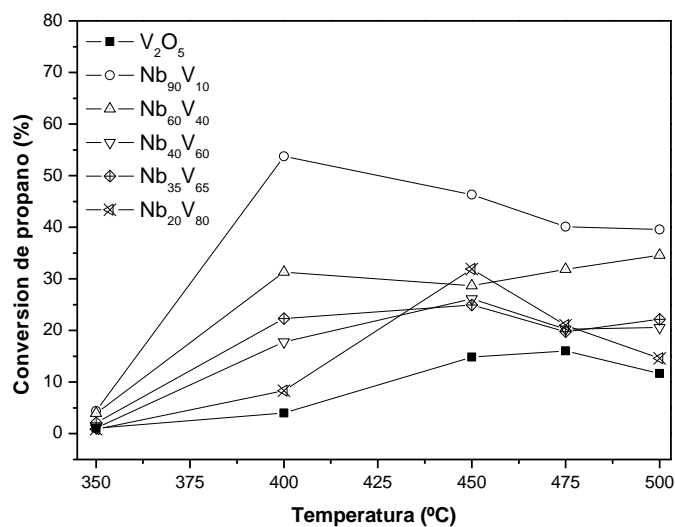


Figura 59. Conversión de propano en función de la temperatura en los catalizadores de Ni-V-O. Condiciones de la reacción: Flujo total; 20 ml/min, composición de la alimentación (% volumen): C₃H₈/O₂/NH₃/He (9.8/25/8.6/56.6), 200 mg de catalizador.

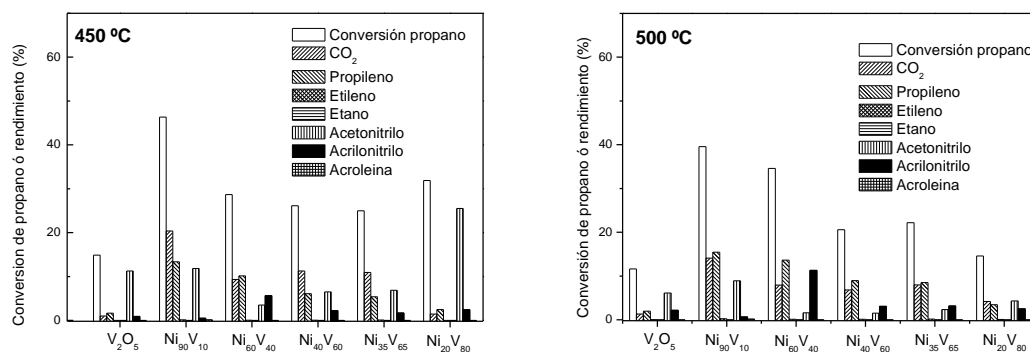


Figura 60. Conversión de propano y rendimiento a los diferentes productos de los catalizadores de Ni-V-O. Condiciones de la reacción: Flujo total; 20 ml/min, composición de la alimentación (% volumen): C₃H₈/O₂/NH₃/He (9.8/25/8.6/56.6), 200 mg de catalizador, T=450 y 500 °C.

Catalizadores de Ni soportados en ácido nióbbico

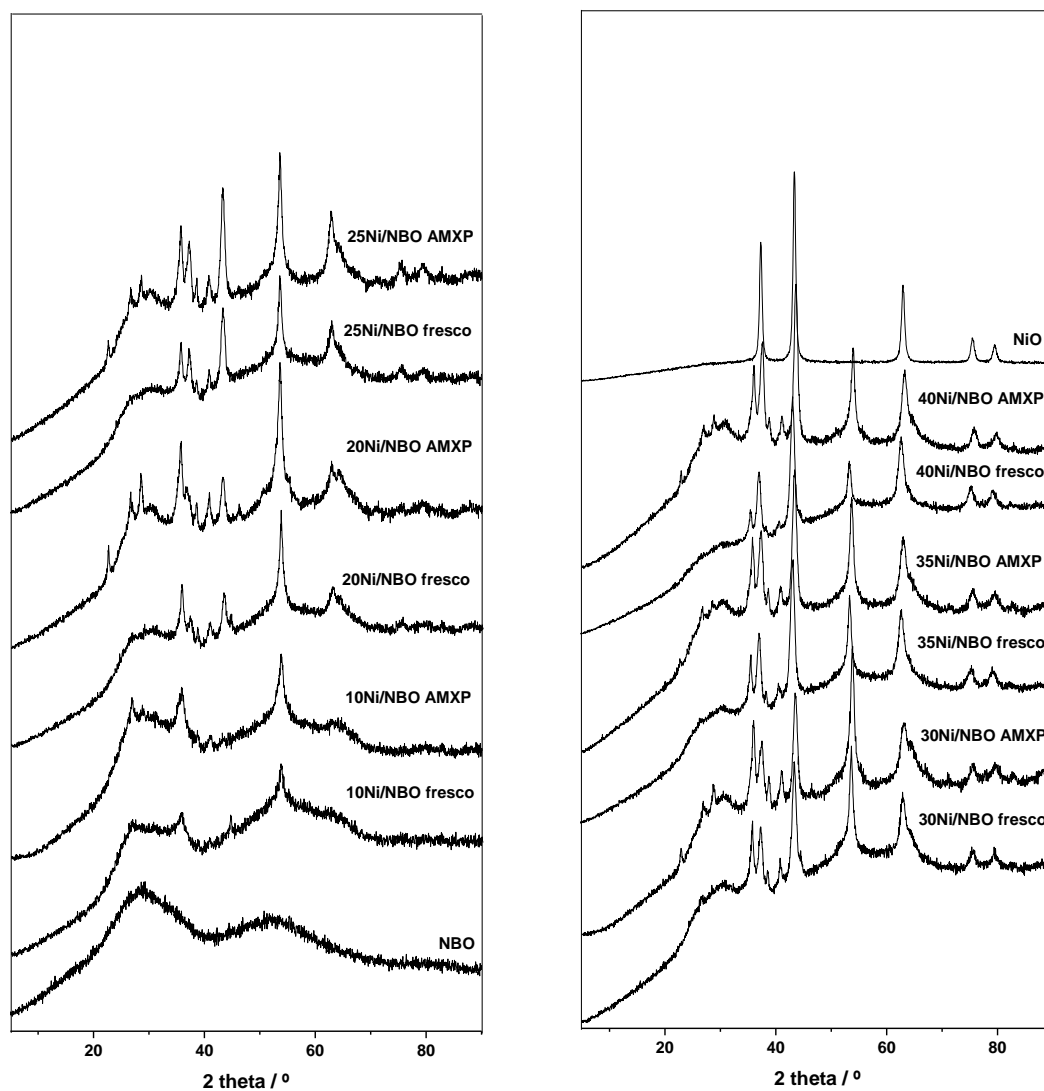


Figura 61. Difractogramas de los catalizadores másicos frescos y usados de níquel soportados en ácido nióbbico en la amonoxidación de propano (AMXP).

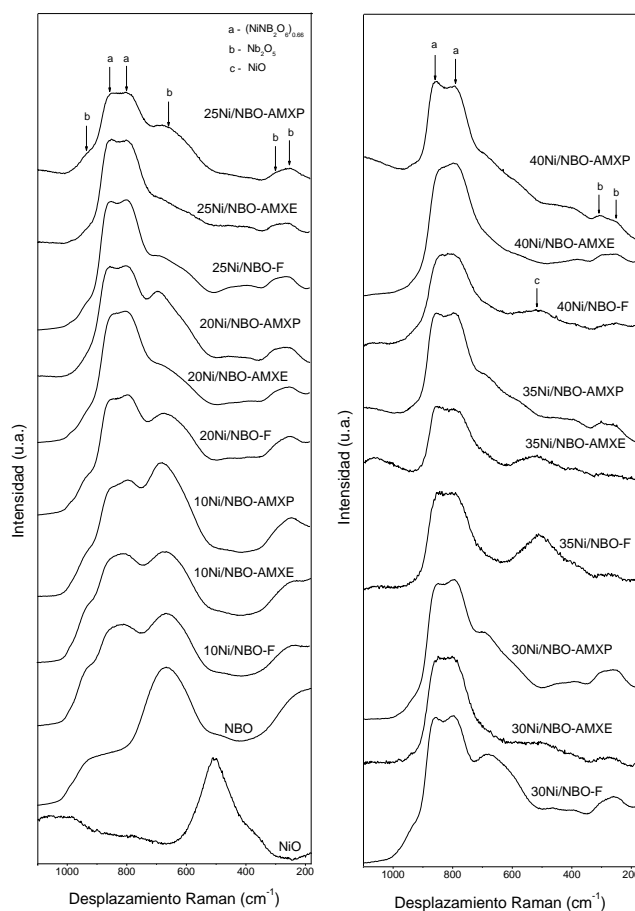


Figura 62. Espectros Raman in situ de los catalizadores frescos y usados (AMXE y AMXP) deshidratados de níquel soportados en ácido nióbbico.

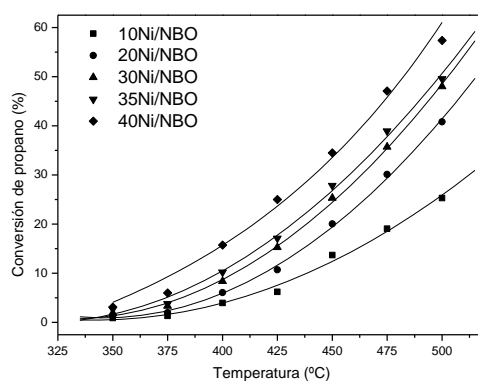


Figura 63. Conversión de propano en función de la temperatura en los catalizadores de níquel soportados en ácido nióbbico. *Condiciones de la reacción:* Flujo total; 20 ml/min, composición de la alimentación (% volumen): $C_3H_8/O_2/NH_3/He$ (9.8/25/8.6/56.6), 200 mg de catalizador.

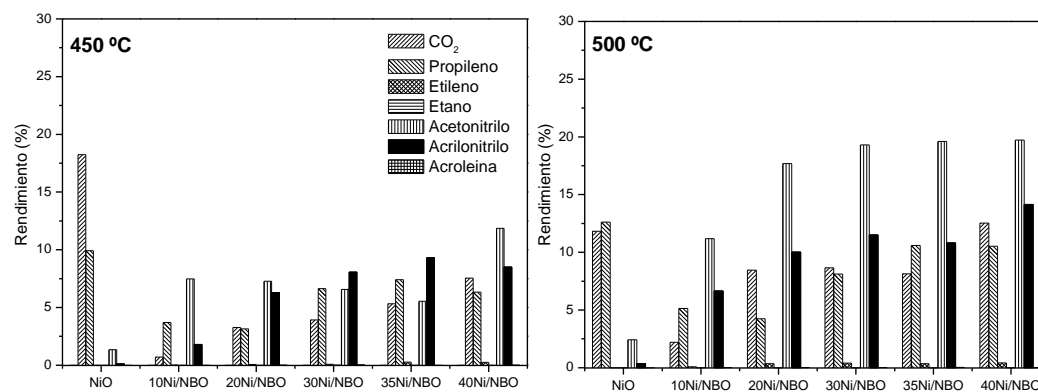


Figura 64. Conversión de propano y rendimiento a los diferentes productos de los catalizadores níquel soportados en ácido níobico. *Condiciones de la reacción:* Flujo total; 20 ml/min, composición de la alimentación (% volumen): C₃H₈/O₂/NH₃/He (9.8/25/8.6/56.6), 200 mg de catalizador, T= 450 y 500 °C.

Catalizadores de Ni soportados en niobia

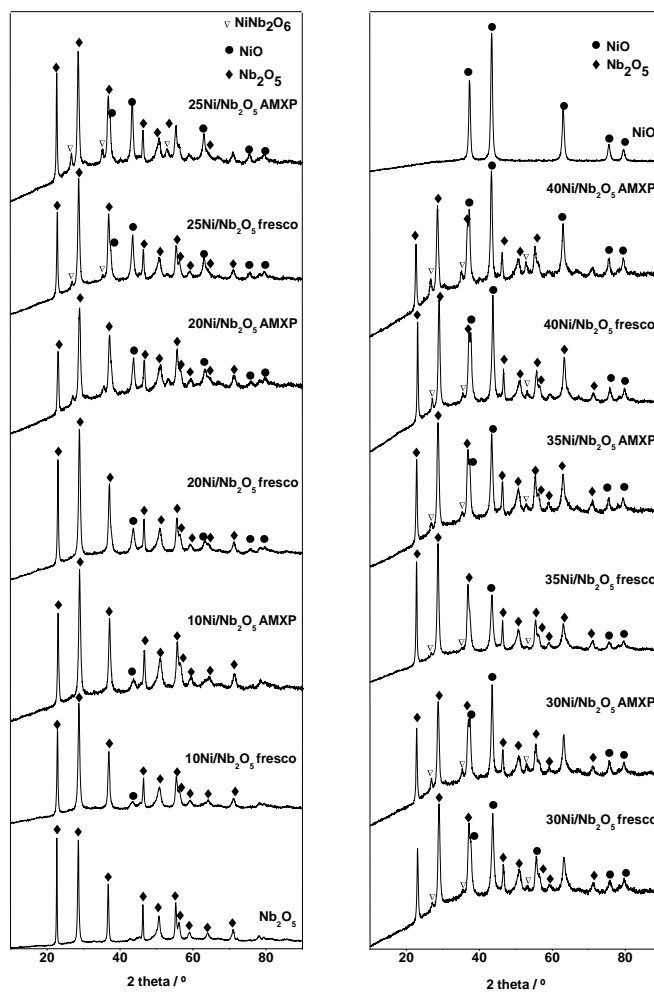


Figura 65. Difractogramas de los catalizadores másicos frescos y usados de níquel soportados en niobia en la amonoxidación de propano (AMXP).

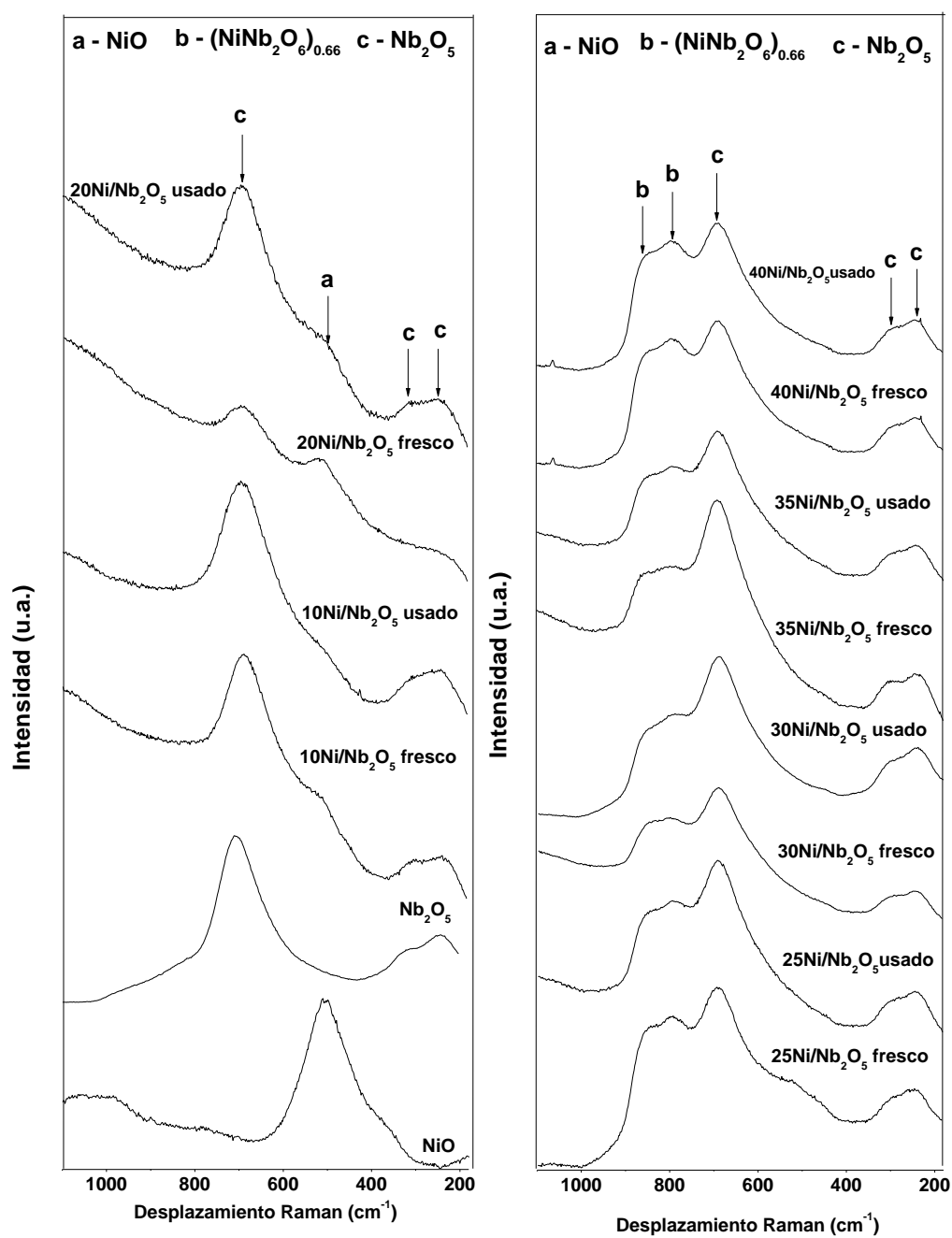


Figura 66. Espectros Raman de los catalizadores frescos y usados (AMXP) deshidratados de níquel soportados en niobia

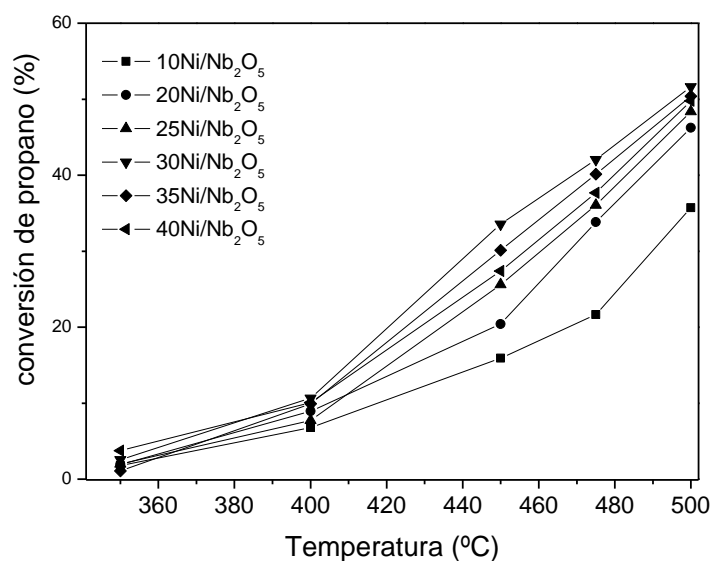


Figura 67. Conversión de propano en función de la temperatura en los catalizadores de níquel soportados en niobia. *Condiciones de la reacción:* Flujo total; 20 ml/min, composición de la alimentación (% volumen): C₃H₈/O₂/NH₃/He (9.8/25/8.6/56.6), 200 mg de catalizador.

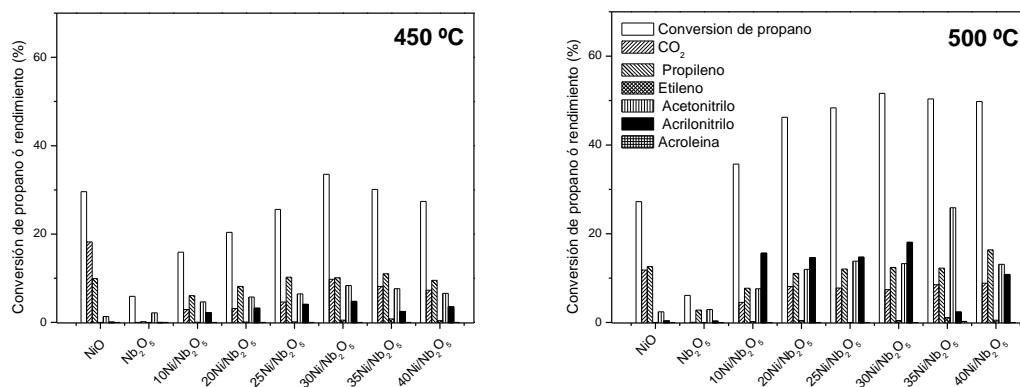


Figura 68. Conversión de propano y rendimiento a los diferentes productos de los catalizadores níquel soportados en niobia. *Condiciones de la reacción:* Flujo total; 20 ml/min, composición de la alimentación (% volumen): C₃H₈/O₂/NH₃/He (9.8/25/8.6/56.6), 200 mg de catalizador.

ANEXO II

Curriculum obtenido durante el período de tesis doctoral

PUBLICACIONES O DOCUMENTOS CIENTÍFICO-TÉCNICOS

1. Elizabeth Rojas, M. Olga Guerrero-Pérez, Miguel A. Bañares: *Catal. Commun.*, 10 (2009) 1555–1557. *Direct ammoxidation of ethane: An approach to tackle the worldwide shortage of acetonitril.* (10 citas)
2. Elizabeth Rojas, Mónica Calatayud, M. Olga Guerrero-Pérez, Miguel A. Bañares, *Catal. Today* 158 (2010) 178–185. *Correlation between theoretical and experimental investigations of the ammonia adsorption process on the (1 1 0)-VSbO₄ surface.* Corrigendum to “Correlation between Theoretical and Experimental Investigations of the Ammonia Adsorption Process on the (1 1 0)-VSbO₄ Surface” [*Catal. Today* 158 (2010) 178–185], *Catal. Today*, 187 (2012) 212. (4 citas)
3. H. Golinska, E. Rojas, R. López-Medina, V. Calvino-Casilda, M. Ziolek, M.A. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez, *Appl. Catal. A: General*, 380 (2010) 95–104. *Designing new V–Sb–O based catalysts on mesoporous supports for nitriles production* (3 citas).
4. Miguel A. Bañares, V. Calvino-Casilda, E. Rojas García, R. López Medina, Olga Guerrero-Pérez, 240th ACS National Meeting and Exposition, *ACS National Meeting Book of Abstracts*, ISSN: 00657727, 2010, 1p (0 citas) .
5. Ewelina Mikolajska, Elizabeth Rojas García, Ricardo López Medina, Anna E. Lewandowska, José Luis G. Fierro, Miguel A. Bañares, *Appl. Catal. A: General* 404 (2011) 93–102. *Alumina support-stabilized nanoscaled vanadium–phosphorous mixed oxides as new catalysts for propane ammoxidation* (2 citas).

6. M. Olga Guerrero-Pérez, Elizabeth Rojas, Aida Gutiérrez-Alejandre, Jorge Ramírez, Felipe Sánchez-Minero, César Fernández-Vargas Miguel A. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 9260–9267. *In situ Raman studies during sulfidation, and operando Raman-GC during ammoxidation reaction using nickel-containing catalysts: a valuable tool to identify the transformations of catalytic species* (1 cita).
7. Fernando Rubio-Marcos, Elizabeth Rojas, Ricardo López-Medina, M. Olga Guerrero-Pérez, Miguel A. Bañares, José F. Fernandez, *Chem.Cat.Chem.*, 3 (2011) 1637-1645. *Tuning of active sites in Ni-Nb-O Catalysts for the direct conversion of ethane to acetonitrile or ethylene* (0 citas).
8. R. López-Medina, E. Rojas, M.A. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez, *Catal. Today*, 2011, en prensa (DOI: 10.1016/j.cattod.2011.11.018). *Highly active and selective supported bulk nanostructured MoVNbTeO catalysts for the propane ammoxidation process* (0 citas).
9. Elizabeth Rojas, Mónica Calatayud-Antonino, Miguel A. Bañares, and Olga Guerrero, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 9132–914. *Theoretical and experimental study of light hydrocarbon ammoxidation and oxidative dehydrogenation on (110)-VSbO₄ Surfaces* (0 citas).
10. H. Golinska-Mazwa, E. Rojas, R. López-Medina, M. Ziolk, M. A. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez, *Topics in Catalysis*, en prensa, 2012. *Niobiosilica materials as attractive supports for Sb-V-O catalysts*.
11. E. Rojas, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Journal of Catalysis*, enviado, 2012. *Upgrading alkane feedstocks: acetonitrile production through the direct ammoxidation of ethane*.
12. E. Rojas, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Catalysis Letter*, enviado, 2012. *NiO bulk-supported catalysts for the ammoxidation of ethane into acetonitrile*.

CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

1. E. Rojas, M. Olga Guerrero-Pérez, M.A. Bañares. "*Mesoporous supported Sb-V-O catalysts for the ammoxidation of propane into acrylonitrile*". 6thWorld Congress on Oxidation Catalysis, Lille (Francia), 2009.
2. Elizabeth Rojas, M.O. Guerrero-Pérez, M. A. Bañares. "*Amonoxidación de etano y propano sobre catalizadores de SbV soportados en γ -Al₂O₃*". Sociedad Española de Catálisis, (SECAT'09) Ciudad Real (España), 2009.
3. E. Rojas, M. O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares. "*Direct ammoxidation of ethane: a possible solution to the worldwide shortage of acetonitrile*". EuropaCat IX, Salamanca (España), 2009.
4. E. Rojas, M. O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares. "*Ammoxidation of ethane: a promising method for the synthesis of acetonitrile at a commercial scale*". EuropaCat IX, Salamanca (España), 2009.
5. E. Rojas, M. Calatayud, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares. "*Theoretical Investigation of the Ammonia Adsorption Process on (110)-VSbO₄ Surface*". COST Chemistry D36 3rd Workshop and 5th Management Committee Meeting. Benahavis (España), 2009.
6. Miguel A. Bañares, V. Calvino-Casilda, A. E. Lewandowska, M. O. Guerrero-Pérez, J. Prieto, C. Goberna-Selma, R. López Medina, E. Rojas García, E. J. Mikolajska, M.J. Valero Pedraza. "*Real-time Raman Spectroscopy during reaction: the Operando Approach as a Tool to Understanding and Control Catalysis*".

The 13th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, Taipei (Taiwan), 2010.

7. M. A. Bañares, M. O. Guerrero-Pérez, A. E. Lewandowska, V. Calvino-Casilda, M. García Casado, R. López Medina, E. Rojas García, E. J. Mikolajska, M. J. Valero Pedraza, J. Prieto, C. Goberna-Selma. *“Operando Raman spectroscopy, a real-time insight into the states of the catalysts at work”*.

XIX International Materials Research Congress, Cancún (Mexico) , 2010

8. H. Golinska-Mazwa, E. Rojas, R. López-Medina, M. Ziolek, M.A. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez. *“Niobiosilica materials as attractive catalytic supports for Sb-V-O catalysts”*.

7th International Symposium on Group Five Elements, Riccione (Italia) 8-11 Mayo, 2011.

9. E. Rojas-García, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares. *“Niobium-Supported catalysts for the direct ammoxidation of ethane into acetonitrile”*.

7th International Symposium on Group Five Elements, Riccione (Italia), 8-11 Mayo, 2011.

10. R. López-Medina, E. Rojas-García, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *“Propane ammoxidation on Alumina-stabilized nanoscaled MoVNbTeO oxide catalysts*.

7th International Symposium on Group Five Elements”, Riccione (Italia), 8-11 Mayo, 2011.

11. Elizabeth Rojas, F. Rubio-Marcos, R. López-Medina, M.O. Guerrero-Pérez, J. F. Fernández, M.A. Bañares. *“Nuevos Materiales Catalíticos Jerárquicamente Nano-Micro Estructurados para la Amonoxidación de Etano a Acetonitrilo”*.

SECAT'11, Zaragoza (España), 29-Junio al 1-Julio 2011.

12. E. Rojas-García, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares. "Supported NiO nanoparticles as catalysts for the ethane transformation into acetonitrile in one step".

Europacat X, Glasgow (Escocia), 28 August - 2 Sept 2011.

13. E. Rojas-García, M. A. Bañares, M. Calatayud, M.O. Guerrero-Pérez. "Exploring the C2 and C3 hydrocarbon (amm)oxidation mechanism over (110)-SbVO₄ surface by periodic DFT".

International Congress on Catalysis, Munich (Alemania), 1-6 Julio 2012.

ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN

Mayo-Julio 2009

DFT methods for modelling rutile VSbO₄ surfaces and their interaction with gas phase molecules.

Université Pierre et Marie Curie, Laboratorio de Química Teórica

Dra. Mónica Calatayud

París (Francia)

Septiembre-Octubre 2010

Quantum Chemical study of Mechanism for (Amm)oxidation of Propane and Ethane on the (110) Vanadium Antimonate Oxide Surface.

Université Pierre et Marie Curie, Laboratorio de Química Teórica

Dra. Mónica Calatayud

París (Francia)

ORGANIZACIÓN DE EVENTOS CIENTÍFICOS

COST Chemistry D36 3rd Workshop and 5th Management Committee Meeting, “Structure-performance relationships at the surface of functional materials”. , Benahavis (Málaga, España), 21- 23 Octubre, 2009.

COST Chemistry D36 4th Workshop, “International Conference on Structure-performance relationships in Functional Materials”. Fuengirola (España), 18-20 Mayo, 2011.

Bibliografía

- ¹ E. Cariati, C. Dragonetti, L. Manassero, D. Roberto, F. Tessore, E. Lucenti, *J. Mol. Catal. A: Chem*, 204 (2003) 279.
- ² J. M, X. Zhang, N. Zhao , F. Xiao , W. Wei, Y. Sun, *J. Mol. Struc: Theochem*, 911 (2009) 40.
- ³ R.S. Luo, X.A. Mao, Z.Q. Pan, Q.H. Luo, *Spectrochim. Acta: Part A* 56 (2000) 1675.
- ⁴ L. Zhao, J. Zhao, M. Luo, G. Liu, J. Song, Y. Zhang, *Catal. Commun.*, 6 (2005) 617.
- ⁵ C. L. Bothe-Almquist, R. P. Ettireddy, A. Bobst, P. G. Smirniotis, *J. Catal.*, 192 (2000) 174.
- ⁶ J. M. Hur, B.Y. Coh, H.I. Lee, *Catal. Today* 63 (2000) 189.
- ⁷ A. Infantes-Molina, J. Mérida-Robles, P. Braos-García, E. Rodríguez-Castellón, E. Finocchio, G. Busca, P. Maireles-Torres, A. Jiménez-López, *J. Catal.* 225 (2004) 479.
- ⁸ K. Wada, Y. Watanabe, F. Saitoh T.Suzuki, *Appl.Catal. A: Gen.*, 88 (1992) 23.
- ⁹ K.Y. Khcheyan, A. N. Shatalova, O. M. Revenko, L. I. Agrskaya, *Petrol Chem. U.S.S.R.*, 20 (1980) 219.
- ¹⁰ W. Zhang, P. G. Smirniotis, *J. Catal.*, 182 (1999) 70.
- ¹¹ P. G. Smirniotis, W. Zhang, *Appl.Catal. A: Gen.*, 176 (1999) 63.
- ¹² D. Gleeson, J. Limtrakul, *J. Mol. Struc: Theochem*, 824 (2007) 23.
- ¹³ X. Zhou, X. Cheng, Y. Zhao, X. Tao, *J. Mol. Struc: Theochem*, 763 (2006) 123.
- ¹⁴ P. Braos-García, C. García-Sancho, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Appl.Catal. A: Gen.*, 381 (2010) 132.
- ¹⁵ F. Medina, R. Dutartre, D. Tichit, B. Coq, N.T. Dung , P. Salagre, J.E. Sueiras, *J. Mol. Catal. A: Chem*, 119 (1997) 201.
- ¹⁶ C.V. Rode, M. Arai, Y. Nishiyama, *J. Mol. Catal. A: Chem*, 118 (1997) 229.
- ¹⁷ F. Hochard, H. Jobic, J. Massardier, A.J. Renouprez, *J. Mol. Catal. A: Chem*, 95 (1995) 165.
- ¹⁸ P. Braos-García, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *J. Mol. Catal. A Chem*, 193 (2003) 185.
- ¹⁹ P. Braos-García, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *J. Mol. Catal. A Chem*, 168 (2001) 279.
- ²⁰ J. F. Brazdil, R. G. Teller, W.A. Marritt, L.C. Glaeser, A.M. Ebner, *J. Catal.*, 100 (1986) 516.
- ²¹ W. Fey-Long, H. Cheese, *Appl.Catal. A: Gen.*, 276 (2004) 9.
- ²² R.K. Grasselli, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 5, eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weetkamp (1997) p. 2302.
- ²³ J.L. Callaban, B. Heights, R.K. Grasselli, G. Heights, W.R. Knipple, *US Patent* 3,338,952, 1967.
- ²⁴ V.D. Sokolovskii, A.A. Davydov, O.Y. Ovsitser, *Vatal. Rev.* 37 (1995) 425.
- ²⁵ A. Tullo, *Chem. Eng. News*, 86 (2008) 27; I. F. McConvey, D. Woods, M.Lewis, Q. Gan, P. Nancarrow, *Org. Process Res. Dev.* 16 (2012) 612.
- ²⁶ Sigma-Aldrich, 2008; R. E. Majors, "The Continuing Acetonitrile Shortage: How to Combat it or Live with It",
<http://www.modernmedicine.com/modernmedicine/article/articleDetail.jsp?id=605650>.

- ²⁷ S.Jones, *Laserchrom HPLC Laboratories Ltd*, 2009.
- ²⁸ I. F. Mcconvey, D. Woods, M. Lewis, Q. Gan, P. Nancarrow, *Org. Process Res. Dev.*, in press, 2012 (DOI: 10.1021/op2003503)
- ²⁹ N.Takahashi, H.Minoshima, H.Iwadera, *Chemistry letter*, 1994,1323
- ³⁰ S.M. Aliev, V.D. Sokolovski, *React.Kinet.Catal.Lette*, 9(1978)91
- ³¹ Y. Li, J.N. Armor, *Chem. Commun.*, 1997, 2013
- ³² R. Catani and G. Centi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991,1083
- ³³ Y. Li, J. N. Armor, *J. Catal.*, 173 (1998) 511 y *Patente No. US5756802*,1998.
- ³⁴ Y. Li, J.N. Armor, *Appl.Catal. A: Gen* 183 (1999) 107.
- ³⁵ A. V. Ishchenko, Y. A. Chesalov, L. S. Dovlitova, *Kinet. Catal.*, 50 (2009) 48.
- ³⁶ M. Mhamdi, S. Khaddar-Zine, A. Ghorbel, *Appl. Catal. A: Gen* 357 (2009) 42.
- ³⁷ M. Mhamdi, S. Khaddar-Zine, A. Ghorbel, *Appl.Catal. A: Gen* 337 (2008) 39.
- ³⁸ R. Bulánek, K. Novoveská, B. Wichterlová, *Appl.Catal. A: Gen* 235 (2002) 181.
- ³⁹ W. Pan, M. Jia, H. Lian, Y. Shang, T. Wu, W. Pan, M. Jia, H. Lian, Y. Shang, T. W. W. Zhang, 86 (2005) 67.
- ⁴⁰ F. Ayaria, M. Mhamdi, J. Alvarez-Rodriguez, A.R. Guerrero Ruiz, G. Delahay, A. Ghorbel, *Appl.Catal. A: Gen.*, 132 (2012) 415.
- ⁴¹ F. Ayari, M. Mhamdi, G. Delahay, A. Ghorbel, *J Sol-Gel Sci. Technol.* 49 (2009) 170.
- ⁴² N. Takahashi, H. Sakagami, N. Okabe, Y.Sekimura, H.Minami, N. Okazaki, T.Matsuda, Y.Imizu, *Appl.Catal. A: Gen.*, 164 (1997) 281.
- ⁴³ F. Ayaria, M. Mhamdi, D.P. Debecker, E.M. Gaigneaux, J. Alvarez-Rodriguez, A. Guerrero-Ruiz, G. Delahay, A. Ghorbel, *J. Mol. Catal. A: Chem*, 339 (2011) 8.
- ⁴⁴ M.J.M. Mies, E.V. Rebrov, C.J.B.U. Schiepers, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten, *Chem.Eng. Sci.*, 62 (2007) 5097.
- ⁴⁵ M.J.M. Mies, E.V. Rebrov, J.C. Jansen, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten, *J. Catal.*, 247 (2007) 328.
- ⁴⁶ I. Peeters, A.W. Denier van der Gon, M. A. Reijme, P. J. Kooyman, A. M. de Jong, J. van Grondelle, H. H. Brongersma, R. A. van Santen, *J. Catal.*,173 (1998) 28.
- ⁴⁷ D.D. Dixon, W.F. Burgoyne, *Appl. Catal.*, 20 (1986) 79.
- ⁴⁸ Y. Zhang, Y. Zhang, C. Feng, C. Qiu, Y. Wen, J. Zhao, *Catal. Commun.*, 10 (2009) 1454.
- ⁴⁹ M.K. Neylon, S.K. Bej, C.A. Bennett, L.T. Thompson, *Appl.Catal. A: Gen.*, 232 (2002) 13.
- ⁵⁰ C. Feng, Y. Zhang, Y.Zhang, Y.Wen, J. Zhao, *Catal. Lett.*, 141 (2011)168.
- ⁵¹ Y. Hu, J. Cao, J.Deng, B.Cui, M. Tan, J. Li, H. Zhang, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 2012.
- ⁵² T. Tatsumi, S. Kunitomi, J. Yoshimara, A. Muratamatsu, H.O. Tominaga, *Catal. Lett.*, 3 (1989) 223.
- ⁵³ G. Olivé, S. Olivé, *US Patent* 4,(1979) 179.
- ⁵⁴ G. Olivé, S. Olivé, "Process for preparing acetonitrilo", *US Patent* 4,058,548, 1977.
- ⁵⁵ A.T. Guttman R.K. Grasselli, J.F., Brazdil, *US Patent* 4,788,317 (1988). BP America.
- ⁵⁶ T.Ushikubo, K.Oshima, T.Ihara, H.Amatsu, *US Patent* 5,534,650 (1996), Mitsubishi Chem. Co.

- ⁵⁷ *Chemical Week*, p. 5 (June 4, 1997).
- ⁵⁸ I. Sobczak, J. Goscińska, M. Ziolek, J. Grams, C. Verrier, P. Bazin, O. Marie, M. Daturi, *Catal. Today*, 114 (2006) 281.
- ⁵⁹ Y. Li, J. N. Armor, *J. Catal.*, 176 (1998) 495.
- ⁶⁰ M. O. Guerrero-Pérez J. L. G. Fierro, M. A. Bañares, *Catal. Today*, 78 (2003) 387.
- ⁶¹ M. O. Guerrero-Pérez, J. N. Al-Saeedi, V. V. Gulians, M. A. Bañares, *Appl. Catal. A: Gen.*, 260 (2004) 93.
- ⁶² Y. Gucbilmez, T. Dogu, S. Balci, *Catal. Today*, 100 (2005) 473.
- ⁶³ B. Kilos, M. Aouine, I. Nowak, M. Ziolek, J. C. Volta, *J. Catal.*, 224 (2004) 314.
- ⁶⁴ H. Roussel, B. Mehlomakulu, F. Belhadj, E. van Steen, J. M. M. Mille, *J. Catal.*, 205 (2002) 97.
- ⁶⁵ M. O. Guerrero-Pérez, L. J. Alemany, *Appl. Catal. A: Gen.*, 341 (2008) 119.
- ⁶⁶ R. Bulánek, K. Raabová, G. Kosova-Kucerova, L. Capek, *Catal. Today* 141 (2009) 254.
- ⁶⁷ H. W. Zanthoff, S. Schaefer, G.-U. Wolf, *Appl. Catal. A: Gen.*, 164 (1997) 105.
- ⁶⁸ T. J. Cassidy, M. Pollastri, and F. Trifiro, *J. Catal.*, 172 (1997) 55.
- ⁶⁹ R. Nilsson, T. Linblad, A. Andersson, *J. Catal.*, 148 (1994) 501.
- ⁷⁰ T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Vaarkamp, M. Hatano, *J. Catal.*, 169 (1997) 394.
- ⁷¹ M. O. Guerrero-Pérez, M. V. Martínez-Huerta, J. L. G. Fierro, M. A. Bañares, *Appl. Catal. A: Gen.*, 298 (2006) 1.
- ⁷² M. Bowker, C. R. Bicknell, P. Kerwin, *Appl. Catal. A: Gen.*, 136 (1996) 205.
- ⁷³ J. Nilsson, A. R. Landa-Cánovas, S. Hansen, A. Anders, *J. Catal.* 186 (1999) 442.
- ⁷⁴ J. Holmberg, R. Häggblad, A. Andersson, *J. Catal.* 243 (2006) 350.
- ⁷⁵ J. Holmberg, R. K. Grasselli, A. Andersson, *Top. Catal.*, 23 (2003).
- ⁷⁶ J. Holmberg, R. K. Grasselli, A. Andersson, *Appl. Catal. A: Gen.*, 270 (2004) 121.
- ⁷⁷ J. Nilsson, A. Landa-Cánovas, S. Hansen, A. Andersson, *Catal. Today* 33 (1997) 97.
- ⁷⁸ M. O. Guerrero-Pérez, J. N. Al-Saeedi, V. V. Gulians, M. A. Bañares, *Appl. Catal. A: Gen.*, 260 (2004) 93.
- ⁷⁹ K. Asakura, K. Nakatani, T. Kubota, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 194 (2000) 309.
- ⁸⁰ G. Centi, D. Pesheva, F. Trifiro, *Appl. Catal.* 33, 343 (1987).
- ⁸¹ J. M. M. Millet, H. Roussel, A. Pigamo, J. L. Dubois, J. C. Jumas, *Appl. Catal. A: Gen.*, 232 (2002) 77.
- ⁸² N. Ballarini, F. Cavani, M. Cimini, F. Trifirò, R. Catani, U. Cornaro, D. Ghisletti, *Appl. Catal. A: Gen.*, 251 (2003) 49.
- ⁸³ G. Centi, P. Mazzoli, S. Perathoner, *Appl. Catal. A: Gen.*, 165 (1997) 273.
- ⁸⁴ M. O. Guerrero-Pérez, J. S. Chang, D. Y. Hong, J. M. Lee, M. A. Bañares, *Catal. Lett.*, 125 (2008) 192.
- ⁸⁵ G. Ya. Popova, T. V. Andrushkevich, G. I. Aleshina, L. M. Plyasova, M. I. Khramov, *Appl. Catal. A: Gen.*, 328 (2007) 195.
- ⁸⁶ G. Silversmit, H. Poelman, R. De Gryse, W. Bras, S. Nikitenko, M. Florea, P. Grange, S. Delsarte, *Catal. Today* 118 (2006) 344.

- ⁸⁷ A. Wickman, L. R. Wallenberg, A. Andersson, *J. Catal.*, 194 (2000) 153.
- ⁸⁸ J. Pérez-Ramírez, N. Blangenois, P. Ruiz, *Catal. Lett.*, 104, 2005.
- ⁸⁹ J.S. Kim, S.I. Woo, *Appl. Catal. A: Gen.*, 110 (1994) 207.
- ⁹⁰ A. Castelli, N. Ballarini, F. Cavani, *Catal. Today*, in press, 2012 (DOI: **10.1016/j.cattod.2012.01.032**).
- ⁹¹ E. Mikolajska, E. Rojas García, R. López Medina, A. E. Lewandowska, J. L. G. Fierro, M. A. Bañares, *Appl. Catal. A: Gen.*, 404 (2011) 93.
- ⁹² J. Bilde, C. Janke, A. Brückner, J.M.M. Millet, *Catal. Today*, in press, 2012 (DOI: **10.1016/j.cattod.2011.12.023**).
- ⁹³ H. Golinska, E. Rojas, R. López-Medina, V. Calvino-Casilda, M. Ziolek, M.A. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez, *Appl. Catal. A: Gen.*, 380 (2010).
- ⁹⁴ R. Bulanek, K. Raabova, E. Badurova, *Catal. Today* 179 (2012) 73.
- ⁹⁵ G.Y. Popova, T.V. Andrushkevich, Y.A. Chesalov, L.M. Plyasova, L.S. Dovlitova, E.V. Ischenko, G.I. Aleshina, M.I. Khramov, *Catal. Today* 144 (2009) 312.
- ⁹⁶ R. López-Medina, E. Rojas, M.A. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez, *Catalysis Today*, in press, 2012 (DOI: **10.1016/j.cattod.2011.11.018**).
- ⁹⁷ M.A. Carreon, V. V. Gulians, M. O. Guerrero-Pérez, M. A. Bañares, *Catal. Commun.*, 10 (2009) 416.
- ⁹⁸ M.A. Soria, S. Delsarte, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz, *Appl. Catal. A: Gen.*, 325 (2007) 296.
- ⁹⁹ M. O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Catal. Today* 142 (2009) 152.
- ¹⁰⁰ P. Biswas, J. Woo, V.V. Gulians, *Catal. Commun.*, 12 (2010) 58.
- ¹⁰¹ E. Arcozzi, N. Ballarini, F. Cavani, M. Cimini, C. Lucarelli, F. Trifirò, P. Delichere, J.M. Millet, P. Marion, *Catal. Today* 138 (2008) 97.
- ¹⁰² R.K. Graselli, G. Centi, F. Trifirò, *Appl. Catal.*, 57(1990)149.
- ¹⁰³ N. Watanabe, W. Ueda, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45(2006) 607.
- ¹⁰⁴ F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal. Today* 127 (2007) 113.
- ¹⁰⁵ E.A. Mamedov, V.C. Corberan, *Appl. Catal. A: Gen.* 127 (1995) 1.
- ¹⁰⁶ O.V. Buyevskaya, M. Baerns, *Catal. Today* 42 (1998) 315.
- ¹⁰⁷ H.H. Kung, *Adv. Catal.*, 40 (1994) 1.
- ¹⁰⁸ M.A. Bañares, *Catal. Today* 51 (1999) 319.
- ¹⁰⁹ R. Grabowski, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 48 (2006) 199.
- ¹¹⁰ S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiro, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 413.
- ¹¹¹ X. Rozanska, J. Sauer, *Int. J. Quantum Chem.* 108 (2008) 2223.
- ¹¹² E.V. Kondratenko, O. Ovsitser, J. Radnik, M. Schneider, R. Kraehnert, U. Dingerdissen, *Appl. Catal. A: Gen.* 319 (2007) 98.
- ¹¹³ W. Liu, S.Y. Lai, H.X. Dai, S.J. Wang, H.Z. Sun, C.T. Au, *Catal. Lett.* 113 (2007) 147.
- ¹¹⁴ X. Rozanska, R. Fortrie, J. Sauer, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 6041.
- ¹¹⁵ T.V.M. Rao, G. Deo, *AIChE J.* 53 (2007) 1538.
- ¹¹⁶ K. Samson, B. Grzybowska-Swierkosz, *Pol. J. Chem.* 81 (2007) 1345.
- ¹¹⁷ R. P. Singh, M. A. Bañares, G. Deo, *J. Catal.*, 233 (2005) 388.

- ¹¹⁸ P. Mars, D.W. Van Krevelen, *Chem Eng Sci.*, 3 (1954) 41.
- ¹¹⁹ L. W. Vernon, W. Milligan, *Tex. J. Sei.*, 3 (1951) 82.
- ¹²⁰ T. Birchall, A.W. Sleight, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 868.
- ¹²¹ G. Centi, S. Perathoner, F. Trifiró, *Appl. Catal. A* 157 (1997) 143.
- ¹²² S. Hansen, K. Ståhl, R. Nilsson, A. Andersson, *J. Solid State Chem.* 102 (1993) 2340.
- ¹²³ A. R. Landa-Cánovas, F. J. García-García, S. Hansen, *Catal. Today* 158 (2010) 156.
- ¹²⁴ M. O. Guerrero-Pérez, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, M.A. Bañares, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4537.
- ¹²⁵ H.W. Zanthoff, S.A. Buchholz, O.Y. Ovsitser, *Appl. Catal. A* 164 (1997) 105.
- ¹²⁶ R. Nilsson, T. Lindblad, A. Andersson, *J. Catal.*, 148 (1994) 501.
- ¹²⁷ A. Andersson, S.L.T. Andersson, G. Centi, R.K. Grasselli, M. Sanati, F. Trifiró, *Appl. Catal. A* 113 (1994) 43.
- ¹²⁸ H. Roussel, B. Mehlomakulu, F. Belhadj, E. van Steen, J. M. M. Millet, *J. Catal.*, 205 (2002) 97.
- ¹²⁹ H.W. Zanthoff, S. Schaefer, G.U. Wolf, *Appl. Catal. A* 164 (1997) 105.
- ¹³⁰ M. Cimini, J.M. M. Millet, F. Cavani, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 1045.
- ¹³¹ A. Wickman, L. R. Wallenberg, A. Andersson, *J. Catal.*, 194 (2000) 153.
- ¹³² R.K. Grasselli, *Catal. Today* 49 (1999) 141.
- ¹³³ T. J. Cassidy, M. Pollastri, F. Trifiró, *J. Catal.*, 172 (1997) 55.
- ¹³⁴ M. O. Guerrero-Pérez, J.S. Chang, D.Y. Hong, J.M. Lee, M. A. Bañares, *Catal. Lett.*, 125 (2008) 192.
- ¹³⁵ N. Ballarini, F. Cavanha, M. Cimini, F. Trifiró, R. Catani, U. Cornaro, D. Ghisletti, *Appl. Catal. A: Gen.*, 251 (2003) 49.
- ¹³⁶ E. Arcozzi, N. Ballarini, F. Cavani, M. Cimini, C. Lucarelli, F. Trifiró, P. Delichere, J.M.M. Millet, P. Marion, *Catal. Today* 138 (2008) 97.
- ¹³⁷ M.S. Park, V. P. Vislovskiy, J.S. Changa, Y.G. Shul, J. S. Yoo, S. E. Park, *Catal. Today*, 87 (2003) 205.
- ¹³⁸ S. Larrondo, G. Alvaro, B. Irigoyen, N. Amadeo, *Catal. Today*, 444 (2005) 107.
- ¹³⁹ J. Moralesa, L. Sánchez, F. Martín, F. Berry, *J. Solid State Chem.*, 179 (2006) 2554.
- ¹⁴⁰ J.B. Stelzer, J. Caro, M. Fait, *Catal. Commun.*, 6 (2005) 1.
- ¹⁴¹ V.P. Vislovskiy, N.T. Shamilov, A.M. Sardarly, R.M. Talyshinskii, V.Yu. Bychkov, P. Ruiz, V. Cortés Corberán, Z. Schay, Zs. Koppány, *Appl. Catal. A: Gen.*, 250 (2003) 143.
- ¹⁴² H. Golinska-Mazwa, P. Decyk, M. Ziolek, *J. Catal.*, 284 (2011) 109.
- ¹⁴³ M.O. Guerrero-Pérez, J. Janas, T. Machej, J. Haber, A.E. Lewandowska, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 85.
- ¹⁴⁴ D.W. Parka, B.K. Park, D.K. Park, H.C. Woo, *Appl. Catal. A: Gen.*, 223 (2002) 215.
- ¹⁴⁵ S. Larrondo, A. Barbaro, B. Irigoyen, N. Amadeo, *Catal. Today*. 64 (2001) 179.
- ¹⁴⁶ A. Barbaro, S. Larrondo, S. Duhalde, N. Amadeo, *Appl. Catal. A* 193 (2000) 277.
- ¹⁴⁷ B. Irigoyen, A. Juan, S. Larrondo, N. Amadeo, *Surf. Sci.*, 523 (2003) 252.

- ¹⁴⁸ S. Larrondo, B. Irigoyen, G. Baronetti, N. Amadeo, , *Appl.Catal. A: Gen.*, 250 (2003) 279.
- ¹⁴⁹ H.Zhu, S.Ould-Chikh, D.H. Anjum, M. Sun, G. Biauxque, J.-M. Basset, V. Caps, *J.Catal.*, 285 (2012) 292.
- ¹⁵⁰ E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *J.Catal.*, 237 (2006) 175.
- ¹⁵¹ E. Heracleous, A. Delimitis, L. Nalbandian, A.A. Lemonidou, , *Appl.Catal. A: Gen.*,325 (2007) 220.
- ¹⁵² E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *J. Catal.*, in press, 2012.
- ¹⁵³ B. Zhaorigetu, W. Li, R. Kieffer, H. Xu, *React. Kinet. Catal. Lett.* 75 (2002) 275.
- ¹⁵⁴ B. Zhaorigetu, Q. Geof, W. Li, M. Jia, C. Yu, H. Xu, *Chinese J. Catal.* 21 (2000) 332.
- ¹⁵⁵ A.M. Turkey, , *Appl.Catal. A: Gen.*,247 (2003) 83.
- ¹⁵⁶ Y. H. Hu, E.Ruckenstein, *J.Catal.*, 184 (1999) 298.
- ¹⁵⁷ F. V. Looij, J. W. Geus, *J. Catal.* 168 (1997)154.
- ¹⁵⁸ Y. Schuurman, V. Ducarme, T. Chen, W. Li , C. Mirodatos, G.A. Martin, *Appl.Catal. A: Gen.*,163 (1997) 227.
- ¹⁵⁹ X. Zhang, J. Liu, Y. Jing, Y. Xie, *Appl.Catal. A: Gen.*,240 (2003) 143.
- ¹⁶⁰ J.R. Grzechowiak, I.Szyszk, J. Rynkowski, D.Rajski, *Appl.Catal. A: Gen.*,247 (2003) 193.
- ¹⁶¹ J.H. Li, C.C. Wang, C.J.Huang, Y.F. Sun, W.Z. Weng, H.L. Wan, *Appl. Catal. A: Gen.*, 382 (2010) 99.
- ¹⁶² F. Rubio-Marcos, E. Rojas, R. López-Medina, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, J.F. Fernández, *Chem.Cat.Chem.*, 3 (2011) 1637.
- ¹⁶³ L. Nowak, M. Ziolek, *Chem. Rev.* 99 (1999) 3603.
- ¹⁶⁴ J.M. Jehng, I.E. Wachs , *Chem. Mater.*, 3 (1991) 100.
- ¹⁶⁵ S. M. Maurer, E. I. Ko, *J. Catal.* 135 (1992) 125.
- ¹⁶⁶ K. Tanabe, *Chemtech* 21 (1991) 628.
- ¹⁶⁷ K. Tanabe, *Mater.Chem. Phys.*, 17 (1987) 217.
- ¹⁶⁸ S. Okazaki, A. Kurosaki, *Catal. Today*, 8(1990)113.
- ¹⁶⁹ K. Funaki, Y. Saheki, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 2, 1291(1956).
- ¹⁷⁰ E. I. Ko, J. G. Weissman, *Catal. Today* , 8, (1990) 27.
- ¹⁷¹ F.G. Young, E.M. Thorsteinson, *US Patent 4,250,346* (1981), to Union Carbide Corp.
- ¹⁷² R. Burch, R. Swarnaka, *Appl. Catal.* 70 (1991) 129.
- ¹⁷³ K. Ruth, R. Burch, R. Kieffer, *J. Catal.* 175 (1998) 16.
- ¹⁷⁴ K. Ruth, R. Burch, R. Kieffer, *J. Catal.* 175 (1998) 27.
- ¹⁷⁵ R.H.H. Smits, K. Seshan, J.R.H. Ross, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 558.
- ¹⁷⁶ W. Ueda, *Hyomen* 35 (1997) 13.
- ¹⁷⁷ H.M. Swaan, Y. Li, K. Seshan, J.G. van Ommen, J.R.H. Ross, *Catal. Today* 16 (1993) 537.
- ¹⁷⁸ J.R.H. Ross, R.H.H. Smits, K. Seshan, *Catal. Today* 16 (1993) 503.
- ¹⁷⁹ R. López-Medina, J.L.G. Fierro, M. O. Guerrero-Pérez, M. A. Bañares, *Appl.Catal. A: Gen.*, 375 (2010) 55.
- ¹⁸⁰ R. López-Medina, H. Golinska, M. Ziolek, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Catal. Today* 158 (2010) 139.

- ¹⁸¹ M.M. Lin, *Appl. Catal. A: Gen.*, 207 (2001) 1.
- ¹⁸² K. Tanabe, S. Okazaki, *Appl. Catal. A* 133 (1995) 191.
- ¹⁸³ T. Iizuka, Y. Tanaka, K. Tanabe, *J. Mol. Catal.* 17 (1982) 381.
- ¹⁸⁴ Jehng, J.M.; Turek, A. M.; Wachs, I. E. *Appl. Catal. A* 83 (1992)179.
- ¹⁸⁵ T. C.; Watling, G. Deo, K. Sheshan, I. E. Wachs, J. A. Lercher, *Catal. Today*, 28 (1996) 139.
- ¹⁸⁶ E. I. Ko, J. M. Hupp, F. H. Rogan, N. J. Wagner, *J. Catal.*, 84 (1983) 85.
- ¹⁸⁷ G. Marcelin,, E. I. Ko,, J. E.Lester, *J. Catal.*, 96 (1985) 202.
- ¹⁸⁸ D. G. Blackmond, E. I. Ko, *J. Catal.*, 94 (1985) 343.
- ¹⁸⁹ M. D. Phadke, E. I. Ko, *J. Catal.*, 100 (1986) 503.
- ¹⁹⁰ R. Wichmann, H.K. Muller-Buschbaum, *Anorg Z. Allg Chem.*, 503(1983)101.
- ¹⁹¹ V. Samuel, A.B. Gaikwad, A.D. Jadhav, N. Natarajan, V. Ravi, *Mater. Lett.*, 61 (2007) 2354.
- ¹⁹² E. Husson, Y. Repelin, N. Quy Dao, H. Brusset, *Mat. Res. Bull.* 12 (1977) 1199.
- ¹⁹³ R. Pasricha, V. Ravi, *Mater. Chem. Phys.*, 94 (2005) 34.
- ¹⁹⁴ J. Ye, Z. Zou, A. Matsushita, *Int. J. Hydrogen energy* 28 (6) (2003) 651.
- ¹⁹⁵ L. Guochang, L.P. Bicelli, G. Razzini, R.R. Borremei, *Mater. Chem. Phys.* 23 (1989) 477.
- ¹⁹⁶ L. Guochang, L.P. Bicelli, G. Razzini, L. Guffre, *Sol. Energy Mater.* 21 (1991) 335.
- ¹⁹⁷ B. Hammer, J. K. Norskov, *Adv. Catal.*, 45 (2000) 75.
- ¹⁹⁸ L.Vitos, A. V. Ruban, , H. Skriver, J.Kollar, , *Surf. Sci.*, 411 (1998) 186.
- ¹⁹⁹ I.N. Levine, Química cuántica, 1ª edición, AC; Madrid, 1977.
- ²⁰⁰ U.Burkert, N.L. Allinger, *Molecular mechanics*, ACS Monographs; Washington, D.C, 1982
- ²⁰¹ E. Schrödinger, *Ann. Physik* 1926, 79, 361-376
- ²⁰² G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558.
- ²⁰³ G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 13115.
- ²⁰⁴ G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251.
- ²⁰⁵ G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- ²⁰⁶ J. Hafner, Wiley Periodicals, Inc., 2008, pag. 2044.
- ²⁰⁷ P. E. Blöchl, C.J. Forst, J. Chimpl., *Bull. Mater. Sci.*, 26 (2003) 33.
- ²⁰⁸ M.A. Bañares, I.W. Wachs, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Ed. R.A. Meyers, 2010.
- ²⁰⁹ M.A. Bañares, *Catal. Today*, 100(2005)71.
- ²¹⁰ M.A. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez, G. García-Cortéz, J.L.G. Fierro, *J. Mater. Chem.*, 11, (2002) 3337.
- ²¹¹ B.S. Clausen, G. Steffensen, B. Fabius, J. Villadsen, R. Feidenhansl, H. Topsøe, *J. Catal.*, 132 (1991) 524.
- ²¹² M. O. Guerrero-Pérez, E. Rojas, A. Gutiérrez - Alejandro, J. Ramírez, F. Sánchez-Minero, C. Fernández-Vargas M.A. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 9260.
- ²¹³ M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Chem. Commun.*, 12(2002)1292.
- ²¹⁴ M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Catal. Today*, 96 (2004) 265.
- ²¹⁵ M.A. Bañares, *Adv. Mater.*, 23 (2011) 5293.
- ²¹⁶ I.E Wachs, "Characterization of Catalytic Materials", Ed. Lee E. Fitzpatrick, 1990.

- ²¹⁷ J.F. Fernández, I. Lorite, F. Rubio-Marcos, J.J. Romero, M.A. García, A. Quesada, M.S. Martín-González, J.L. Costa-Krämer, *Patent Numbers*. WO2010010220-A1; ES2332079-A1, 2010.
- ²¹⁸ I.E. Wachs, L.E. Briand, J.M. Jehng, L. Burcham, X. Gao, *Catal. Today*, 57 (2000) 323.
- ²¹⁹ M. S. Martín-González, M. A. García, I. Lorite, J. L. Costa-Kramer, F. Rubio- Marcos, N. Carmona, J. F. Fernández, *J. Electrochem. Soc.* 2010, 157, E31 –E35.
- ²²⁰ F. Rubio-Marcos, V. Calvino, M. A. Bañares, J. F. Fernández, *J. Catal.*, 275 (2010) 288.
- ²²¹ K.A. Robinson, J.F. Robinson, “*Análisis Instrumental*”, *Prentice Hall*, 2001, pag. 328.
- ²²² J.T. Richardson, “*Principles of Catalyst Development*”, E. U. A., *Plenum Press*, 1989, pp. 104.
- ²²³ D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, “*Principios de análisis instrumental*”, 5^{ta} ed., Mc Graw Hill, 2001, pag. 291.
- ²²⁴ B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction* (3^{ra} edición) *New Jersey: Prentice Hall*, 2001.
- ²²⁵ G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, *Nuclear Inst. Methods* 3 (1958) 223.
- ²²⁶ S. Branauer, I. Deming, W. Deming, E. Teller, *J. Am.Chem. Soc.*, 62(1940) 1723.
- ²²⁷ IUPAC recommendations, *Pure Appl. Chem*, 57(1985) 603.
- ²²⁸ IUPAC recommendations, *Pure Appl. Chem*, 66(1994) 1739.
- ²²⁹ C.J. Brinker, G.W. Scherer, “*Sol-gel science: physics and chemistry of sol-gel processing*”, E.U.A., Academic Press, 1990 pp. 2.
- ²³⁰ J. Cui, Y. H. Yue, Y. Sum, W.Y. Dong, Z. Gao, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105 (1997) 687.
- ²³¹ S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *ibid.*, 60 (1938) 309.
- ²³² Y.H. Yue, Y.Sun, Z.Gao, *Catal. Lett*, 47 (1997) 167.
- ²³³ J. W. Edington, “*Practical electron Microscopy in Materials Science*”, Ed., Mac Millan, Philips Technical Library (1975).
- ²³⁴ J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig, E. Lifshin, “*Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*”, Ed., Plenum Press, Nueva York 1992.
- ²³⁵ J. M. Thomas and P. L. Gai, *Adv. Catal.* 48 (2004) 171.
- ²³⁶ D. B. Williams, C. B. Carter, “*Transmission Electron Microscopy*”, Editorial Plenum Press (1996).
- ²³⁷ H.L. Lee, N.T. Flynn, “*X-Ray Electron spectroscopy*”, Handbook of applied solid state spectroscopy, 2006, pag. 485.
- ²³⁸ J. R. Ferraro, K. Nakamoto, “*Introductory Raman Spectroscopy*”, Academia Press: (1994).
- ²³⁹ Metals Handbook: “*Metallography and Microstructures*”. E. U. A., 1985. vol. 9. pp. 89-92.
- ²⁴⁰ M.O. Guerrero-Pérez, Tesis doctoral, 2003, UAM
- ²⁴¹ M.V. Martínez-Huerta, Tesis doctoral, 2001, UAM.
- ²⁴² Li Y., Armor J.N., *J. Catal.*, 176 (1998) 495.
- ²⁴³ Li Y., Armor J.N., *J. Catal.*, 17(1998) 351.
- ²⁴⁴ G. Centi, F. Marchi, S. Peranthoner, *Appl. Catal. A* 149(1997)225.

²⁴⁵ G. Xiong, V.S. Sullivan, P.C. Stair, G. W. Zajac, S.S. Trail, J. A. Kaduk b, J. T. Golab, J.F. Brazdil, J.Catal., 230 (2005) 317.

²⁴⁶ M. Olga Guerrero-Pérez, Miguel A. Bañares, Catalysis Today 142 (2009) 245.

²⁴⁷ , Catal. Today, 142 (2009) 170.

²⁴⁸ M. O. - , J. L. G. Fierro, M. A. , Catal. Today, 118 (2006) 366.